



HAL
open science

**Approches multivariées innovantes pour le traitement
des spectres d'émission de plasmas produits par laser.
Application à l'analyse chimique en ligne par LIBS en
milieu nucléaire**

Maria El Rakwe

► **To cite this version:**

Maria El Rakwe. Approches multivariées innovantes pour le traitement des spectres d'émission de plasmas produits par laser. Application à l'analyse chimique en ligne par LIBS en milieu nucléaire. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066316 . tel-01474703

HAL Id: tel-01474703

<https://theses.hal.science/tel-01474703>

Submitted on 23 Feb 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Approches multivariées innovantes pour le traitement des spectres d'émission de plasmas produits par laser. Application à l'analyse chimique en ligne par LIBS en milieu nucléaire.

Par Maria EL RAKWE

Thèse de doctorat de Chimie physique et chimie analytique

Dirigée par Gilles MOUTIERS

Présentée et soutenue publiquement le 26 septembre 2016

Sous l'autorisation de :

M. ROGER Jean-Michel, Directeur de recherche, IRSTEA	Rapporteur
M. FORNI Olivier, Directeur de recherche, Université Paul Sabatier	Rapporteur

Devant un jury composé de :

M. ROGER Jean-Michel, Directeur de recherche, IRSTEA	Rapporteur
M. RUCKEBUSCH Cyril, Professeur, Université de Lille 1	Président
Mme. DELEPINE-GILON Nicole, Maître de Conférences - Université Lyon 1	Examineur
M. CAVADIAS Siméon, Professeur, UPMC	Examineur
M. MOUTIERS Gilles, Professeur, CEA Saclay	Directeur de thèse
M. SIRVEN Jean-Baptiste, Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay	Invité (Encadrant)
M. RUTLEDGE Douglas N., Professeur, AgroParisTech	Invité (Co-encadrant)



A la mémoire de mon père

Remerciements

« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries. » Marcel Proust

Après trois ans..... Par où commencer ? Un ordre chronologique ???? Bon.....il faut que je me lance.

Je souhaite tout d'abord adresser mes plus vifs remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail. Je vous remercie pour le temps que vous avez consacré à la lecture de ce manuscrit, et aussi pour vos conseils qui ont améliorés la qualité de ce rapport.

Mes remerciements les plus profonds vont à mon cher encadrant Jean-Baptiste Sirven. Merci de m'avoir dirigée et encouragée. Merci pour ta disponibilité, tes conseils, et la liberté que tu m'as laissé en me témoignant ta confiance dans mon travail. C'est cette confiance qui m'a laissé ressortir le meilleur de moi-même. Je saisis cette occasion pour te témoigner l'immense estime que j'ai à ton égard.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma reconnaissance à mon co-encadrant et mon idole en chimométrie, Douglas Rutledge. Merci pour ton soutien, tes grandes qualités humaines et précieux conseils qui m'ont facilités la production de ce travail.

Toute ma gratitude à Gilles Moutiers, mon directeur de thèse. Merci d'avoir orientée ce travail avec beaucoup d'intérêt. Merci pour ton soutien pédagogique, moral et tes conseils qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Cette thèse a été menée au sein du Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (LANIE) du CEA Saclay. Je remercie Thomas VERCOUTER, chef du laboratoire, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour tous ses conseils qui m'ont permis d'approfondir mes connaissances scientifiques et de développer mon esprit de recherche. Qu'il en soit vivement remercié.

Mes remerciements s'adressent également à la super équipe LIBS du LANIE. Céline, ma sisi, un grand merci pour les coups de main dans mes manip mais aussi pour ton soutien pendant les moments difficiles (le bureau de plaintes des doctorantes va me manquer :P). Jessica, ma Jess, j'ai été très heureuse de partager ton bureau pendant un an et demi. Merci pour ton encouragement, ton humour et ton soutien. Nadine, merci pour ton rire, tes attentions et ta disponibilité chaque soir à 18h qui ont rendu la vie plus légère au quotidien. Daniel, merci pour ton soutien et ton fer à cheval. Jean-Luc et Evelyne, merci pour toutes nos discussions scientifiques et non scientifiques qui m'ont beaucoup appris. Rawad, merci pour ta disponibilité tout au long de ma première année, pour tes conseils et nos échanges. Etre membre d'une telle équipe m'a fait progresser au niveau scientifique et humain.

Je tiens également à remercier tous les gens du bâtiment 467, Christian (mon papa de coeur, merci pour tout), Catherine (merci pour tous nos échanges, j'ai beaucoup appris avec toi), Luisa (notre présidente de staff café), Benjamin (Dr Ben), Fernando, Laurent, François, Eric, Daniel, Fanny, Guy, Olivier, Wilfried, Pascal, Laure, Hervé, Alexandre, Antonin, Nicolas, les 2 Vignesh, Lucille, Liana, Sang, Van De, toute l'équipe capteur et mes deux stagiaires Tiphanie et Remi.

Je remercie aussi Michel Tabarant pour les analyses en GDMS , les deux meilleures secrétaires de toujours, Barbara et Martine ainsi que les membres du LANIE au 391.

Un grand merci à ma famille en France (Chirelle, Bakhos, Rita-Maria, Charbel, Rémie, Amine, Linda, Perla). Vous avez toujours été un soutien, une énergie, un défoulement, un apaisement. Merci pour vos rires, vos prières et vos réconforts. Merci d'avoir tout rendu plus facile, plus dynamique, plus mémorable. Merci pour votre générosité, votre chaleur et votre amitié. Merci beaucoupppppppp ☺

Je remercie aussi évidemment les Bitar (Silvana, Gaby, Alex, Céline, Nathalie et Elie). Merci pour votre loyauté, votre générosité, votre amitié et tout le bien que vous me reflétez tout le temps.

Merci!!!! les GDLSF (Mijo, Hazar, Nath, Rita, Hala, Rosana, Diana). Merci pour ces trois années de soutien et de partage. Merci pour tous les camps, les sorties, les soirées, les bonnes conversations, notre prochaine mission en Inde et Vous êtes géniales les filles !!!

Mes plus sincères remerciements à tous mes amis en France (Rachel, Rami, Cécile, Charbel, Hanane, Rita, Beninia, Rabih, Rebecca, Fouad, Joe, Sophie) et au Liban (Chantal, Sally, Rouba, Nadine, Malek, Bob, Cindy, Cynthia) qui m'ont toujours soutenue et encouragé.

Un très grand merci à ma famille (ma mère, mes deux soeurs Hiba et Ghniwa, mes oncles, mes tantes et mes cousins), pour leur patience, amour et sympathie. Votre présence et encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et ce que je fais. C'est une chance immense de vous avoir dans ma vie.

Une pensée pour toi papa, t'as pas vu l'aboutissement de ce travail mais je sais que tu en aurais été fière de ta fille. Papa, tu m'as élevée avec un immense amour et un grand courage malgré ta souffrance. Je suis fière d'être ta fille et je serai heureuse de compenser un peu de ta souffrance.

Enfin, je remercie le bon Dieu, tout puissant. Ton Esprit est toujours la lumière qui guide mes pas. Merci pour la force que tu me donne pour dépasser tous les problèmes de la vie. Un grand merci pour la vierge marie. Merci ma mère, pour ta protection contre la désespérance.

J'en oublie certainement encore et je m'en excuse. Encore un grand merci et bonne lecture.

Résumé

L'analyse en ligne et in situ constitue aujourd'hui un axe de développement stratégique pour la chimie analytique. C'est particulièrement vrai dans le domaine nucléaire pour lequel les contraintes de sécurité liées à la radioactivité des échantillons, et la nécessité de limiter au maximum les déchets issus des analyses, plaident en faveur de techniques de mesure à distance, sans prélèvement ni préparation d'échantillon.

La spectroscopie d'émission de plasma créé par laser (ou LIBS pour laser-induced breakdown spectroscopy), technique d'analyse élémentaire des matériaux basée sur l'ablation laser et la spectroscopie d'émission optique, possède ces qualités. C'est donc une technique de choix pour l'analyse en ligne. Cependant, la maîtrise de la mesure est délicate pour plusieurs raisons. D'abord, la LIBS est multiparamétrique et l'effet des paramètres expérimentaux sur les performances analytiques n'est pas toujours clairement établi. Ensuite, les phénomènes physiques donnant lieu au signal LIBS sont non linéaires, couplés, et transitoires. Enfin, un système d'analyse en ligne doit être le plus robuste possible face aux variations non contrôlées des conditions de mesure.

L'objectif de cette thèse est donc d'améliorer la maîtrise et les performances de l'analyse quantitative par LIBS en utilisant des méthodes multivariées capables de gérer la multidimensionalité, la non linéarité et le couplage des paramètres et des données. Pour cela, le travail se décompose en deux parties.

Dans un premier temps, un plan d'expériences composite centré visant à relier les paramètres expérimentaux de l'ablation laser (énergie de l'impulsion et paramètres de focalisation du faisceau) et de la détection du signal (délai après le tir laser) aux caractéristiques physiques du plasma (masse ablatée, température) et aux performances analytiques (intensité et répétabilité du signal) a été réalisé. L'optimisation des paramètres qui en résulte est alors interprétée comme le meilleur compromis, pour l'analyse quantitative, entre efficacité d'ablation laser et chauffage du plasma.

Dans un deuxième temps, une méthodologie multivariée basée sur les techniques MCR-ALS, ICA et PLS, a été développée, pour quantifier certains éléments dans différentes matrices métalliques en exploitant, en plus de la dimension spectrale habituelle, la dimension temporelle du signal LIBS. Cette dernière, pourtant essentielle, est généralement négligée dans la littérature. Dans cette partie, l'intérêt de cette approche par rapport aux méthodes usuelles de quantification (univariée et multivariée), et l'apport de cette méthodologie pour diagnostiquer, comprendre et éventuellement compenser les effets de matrice observés en LIBS sont discutés.

Mots clés: Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); chimiométrie; optimisation, quantification; dimensions spectro-temporelles; plasma.

Abstract

Online and in situ analysis is now a strategic development for analytical chemistry. This is especially true in the nuclear field for which the security constraints related to the radioactivity of samples, and the need to minimize waste from analyzes argue for remote measurement techniques without sampling or sample preparation.

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique for elemental analysis of materials based on laser ablation and the optical emission spectroscopy, has these qualities. It is a technique of choice for online analysis. However, processes involved in LIBS, namely laser ablation, atomization, plasma formation and emission, are quite complex and difficult to control because the underlying physical phenomena are coupled and nonlinear. In addition, the analytical performance of the LIBS technique depends strongly on the choice of experimental conditions. Finally, an online analysis system should be as robust as possible face to uncontrolled variations in measurement conditions.

The objective of this thesis is to improve control and performance of quantitative analysis by LIBS using multivariate methods capable of handling multi-dimensionality, nonlinearity and the coupling between parameters and data. For this, the work is divided into two parts.

First the optimization is carried out using a central composite design to model the relationship between the experimental parameters of laser ablation (pulse energy and beam focusing parameters) and signal detection (delay time) to the physical characteristics of plasma (ablated mass, temperature) and the analytical performance (intensity and repeatability of the signal). The optimization parameters that results is then interpreted as the best compromise for the quantitative analysis between efficiency of laser ablation and plasma heating.

Secondly, a multivariate methodology based on MCR-ALS, ICA and PLS techniques, was developed to quantify certain elements in different metallic matrices, exploiting in addition to the usual spectral dimension, the temporal dimension of LIBS signal. In this part, the value of this approach over conventional methods of quantification (univariate and multivariate) and the contribution of this methodology to diagnose, understand and possibly compensate matrix effects observed in LIBS are discussed.

Keywords: Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); chemometrics; optimization; quantification; Spectro-temporal dimensions; plasma.

Listes des figures

Figure I. 1 Cycle du combustible nucléaire.....	6
Figure I. 2 Schéma principe de la LIBS	16
Figure I. 3 focalisation d'un faisceau laser par une lentille convergente	23
Figure I. 4 Représentation de l'ouverture numérique et du diamètre du spot en fonction des paramètres de focalisation.....	24
Figure I. 5 Evolution temporelle de l'émission du plasma comprenant d'une part celle du continuum (bleu) et celle des atomes (rouge).....	25
Figure I. 6 Interférence entre une raie de cuivre et une raie de manganèse dans un échantillon de fer.	27
Figure I. 7: Exemple d'effet d'auto-absorption sur un échantillon d'aluminium à 3 délais différents.	28
Figure I. 8 Droites d'étalonnage du cuivre dans 4 matrices différentes (thèse de Romain Bruder [57]).	29
.....	29
Figure I. 9 Démarche de la thèse	46
Figure II. 1 Schéma du montage expérimental.....	62
Figure II. 2 Carte de contrôle du laser	66
Figure II. 3 Profil spatial 2D du faisceau au point focal de la lentille de 500 mm (LTSD = 0). Les paramètres d'acquisition de la caméra CCD UV sont : Gain = 2 dB ; Temps d'exposition = 10 ms. ..	66
Figure II. 4 Profils d'intensité du faisceau laser au plan focal selon les axes principaux. L'unité en abscisse est le μm	67
Figure II. 5 Profils d'intensité du faisceau laser pour une LTSD -1 (43mm) et une LTSD +1 (3 mm).	67
Figure II. 6 Diamètre du faisceau laser en fonction de la position de la caméra CCD, autour du point focal, pour les axes mineur (ϕ_m) et majeur (ϕ_M) du faisceau laser. Le plan focal se situe à $z = 21$ mm.	68
Figure II. 7 Photographie du montage expérimental (le spectromètre n'est pas visible)	69
Figure II. 8 Schéma du portique.....	70
Figure II. 9 Vue au microscope d'un cratère réalisé en 20 tirs laser dans du cuivre au point focal avec une lentille de 300 mm sans grandissement et une énergie de 3.53 mJ.....	73
Figure II. 10 Diamètre et profondeur des cratères produits par ablation laser d'un échantillon de cuivre (CT3) en 20 tirs, pour différentes configurations de focalisation.....	74
Figure II. 11 Evolution temporelle du signal du Mn pour l'expérience ($E=5\text{mJ}$, agrandisseur $\times 1$, $f=500$, $LTSD=-1$ et $\text{délai}=+1$). Pour chaque point la durée de la porte d'intégration est égale à 1/5 du délai. Les flèches vertes indiquent les niveaux retenus pour le délai de la mesure.....	75
Figure II. 12 Exemples de spectres obtenus dans différentes configurations, et photographie de l'échantillon SS59 après les acquisitions du plan d'expériences. L'insert montre un zoom sur le triplet du Mn autour de 403 nm. 15 mJ ; $f = 100$; $\times 3$; $d_{\min} = 0.7 \mu\text{s}$; $LTSD -1$. [2] 10 mJ ; $f = 300$; $\times 2$; $d_0 = 3.25 \mu\text{s}$; $LTSD 0$. [3] 15 mJ ; $f = 500$; $\times 3$; $d_{\min} = 2 \mu\text{s}$; $LTSD 1$. [4] 15 mJ ; $\times 1$; $f = 500$; $d_{\max} = 12 \mu\text{s}$; $LTSD 1$	76
Figure II. 13 Diamètre, profondeur et volume des cratères pour les différentes expériences. Les barres en vert sont les 6 répliques au centre du domaine expérimental.	77
Figure II. 14 Modèle du volume ablaté	83
Figure II. 15 Estimation des coefficients et fonction de désirabilité du volume ablaté.....	85
Figure II. 16 schématisation des plasmas formés pour une grande ON (à gauche) et une faible ON (à droite)	86
Figure II. 17 Modèle calculé de l'indicateur de température.	88
Figure II. 18 Estimation des coefficients et fonction de désirabilité de l'indicateur de température. ..	88
Figure II. 19 Surface de réponse représentant l'évolution de l'indicateur de température en fonction du délai et de la distance focale.....	89
Figure II. 20 Modèle calculé de l'intensité du signal	90
Figure II. 21 Estimation des coefficients et fonction de désirabilité de l'intensité du signal.....	91

Figure II. 22 Surface de réponse illustrant la variation de l'intensité en fonction de l'interaction Energie*délai.....	92
Figure II. 23 Modèle calculé pour le RSD.	94
Figure II. 24 Estimation des coefficients et fonction de désirabilité du RSD.	95
Figure II. 25 Modèle calculé pour le RSB.....	96
Figure II. 26. Estimation des coefficients et fonction de désirabilité du RSB.....	97
Figure II. 27. Surfaces de réponse obtenues pour les interactions : Distance focale*délai (à droite) et Diamètre du faisceau*LTSD (à gauche).	97
Figure II. 28 Solution optimale trouvée	99
Figure II. 29 Application des conditions de l'optimum analytique sur le volume ablaté.....	100
Figure II. 30 Application des conditions de l'optimum analytique sur l'indicateur de température ...	100
Figure II. 31 Application des conditions de l'optimum analytique sur le RSB.....	100
Figure II. 32 Comparaison de la moyenne des 9 mesures obtenues au point central à près d'un an d'intervalle.....	101
Figure II. 33 Comparaison de la moyenne des 9 mesures obtenues pour l'expérience 30 (Energie (15 mJ), diamètre du faisceau ($\times 3$), distance focale (300 mm), LTSD (+1) et délai (+1)) à près d'un an d'intervalle.....	102
Figure III. 1 Evolution de l'erreur quadratique moyenne d'apprentissage (en rouge) et de celle estimée par validation croisée (en bleu) en fonction du nombre de composantes principales.	113
Figure III. 2 Graphe EFA, représentation du logarithme des valeurs singulières en fonction du numéro d'échantillon. Les courbes en noir sont fournies par EFA Forward et celles en rouge par EFA Backward.....	115
Figure III. 3 Graphe EFA, représentation de la variation des proportions en fonction du numéro de spectre.....	115
Figure III. 4 Représentation des vecteurs de corrélations pour B=2, Fmax=30 et nFopt=6.....	118
Figure III. 5 Représentation des plus faibles corrélations pour B=2, Fmax=30 et nFopt=6.	119
Figure III. 6 Schéma du système Mobilibs utilisé pour l'étude temporelle de l'émission du plasma. 123	
Figure III. 7 Les composantes principales et leurs proportions coordonnées factorielles associées, obtenues par PCA.....	127
Figure III. 8 Les composantes indépendantes obtenues par MFICA (a-c), et leurs proportions associées (d, symboles ouverts) comparées aux mesures de référence (lignes pointillées).	128
Figure III. 9 Les composantes obtenues par MCR-ALS (a-c), et leurs proportions associées (d, symboles ouverts) comparées aux mesures de référence (lignes pointillées).....	130
Figure III. 10 Résidus obtenus par MFICA et MCR-ALS, moyennés sur l'ensemble des données (a) dans la gamme spectrale 820-850 nm 0,7 μ s après le tir de laser, (b) dans le domaine spectral 666-673 nm 7 μ s après le tir laser.....	132
Figure III. 11 Les composantes (a-c) et leurs proportions associées (d) obtenues par MFICA sous azote.	133
Figure III. 12 Les composantes (a-c) et leurs proportions associées (d) obtenues par MFICA sous Néon	134
Figure III. 13 Les composantes (a-c) et leurs proportions associées (d) obtenues par MFICA sous Argon-Néon.....	134
Figure III. 14 Les composantes associées obtenus par MFICA en analysant tout le spectre sous air. 137	
Figure III. 15 Comparaison des composantes obtenues sous air et sous azote dans la région spectrale entre 305 et 310 nm.	138
Figure III. 16 Comparaison des composantes obtenues sous air et sous azote dans la région spectrale entre 669 et 671 nm ainsi que les proportions associées.	138
Figure III. 17 Représentation graphique de l'algorithme JADE (issu de la référence [18]).....	141
Figure III. 18 Les composantes obtenues par MFICA sur les alliages d'aluminium/silicium.	142

Figure III. 19 Les composantes et leurs proportions associées obtenus par ICA-JADE sur les alliages d'aluminium/silicium.	143
Figure III. 20 Les spectres moyens correspondant aux étalons du lot d'apprentissage de l'aluminium (a), le titane (b), le nickel (c), l'acier (d). (C1, C2, C3, C4, C5 représentent les échantillons classés selon leur concentration en cuivre). Les raies à 324.75 et 327.40 nm bien visibles sur les spectres d'aluminium sont les raies de cuivre.	148
Figure III. 21 Rapport signal sur bruit de la raie de cuivre à 327.4 nm obtenu pour quatre échantillons de Nickel au cours du temps. C1, C2, C3, C4 représentent les échantillons d'étalonnage classés selon leur concentration en cuivre.	150
Figure III. 22 Représentation schématique de la méthodologie de quantification par ICA-PLS.	155
Figure III. 23 Droites d'étalonnage du cuivre dans l'aluminium en prenant le signal net (a), en normalisant par une raie d'aluminium (b).	156
Figure III. 24 Etalonnages du cuivre ainsi que les VIPs obtenues par régression PLS sur les échantillons d'aluminium, sans les raies autour de 669 nm (a, b) et en introduisant les raies autour de 669 nm (c, d). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur 18 répliques.	159
Figure III. 25 Composantes indépendantes de l'échantillon d'aluminium sans les raies à 669 nm (en haut), avec les raies à 669 nm (en bas).	160
Figure III. 26 Etalonnages et VIP obtenus par ICA-PLS pour les étalons d'aluminium sans et avec les raies à 669 nm. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur 18 répliques.	161
Figure III. 27 Etalonnage du cuivre dans le titane par différentes méthodes. (a) étalonnage direct par la raie de cuivre, (b) étalonnage en normalisant par une raie de la matrice, (c) étalonnage par PLS, (d) étalonnage par ICA-PLS. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur 18 répliques.	163
Figure III. 28 VIP de la PLS appliquée aux spectres de titane à un délai de 0.7 μ s.	165
Figure III. 29 Composantes obtenus par application de l'ICA aux spectres de titane résolus temporellement.	165
Figure III. 30 VIP de l'ICA-PLS pour la matrice titane.	166
Figure III. 31 Etalonnage du cuivre dans le Nickel par différentes méthodes. (a) étalonnage direct par la raie de cuivre, (b) étalonnage en normalisant par le fond, (c) étalonnage par PLS, (d) étalonnage par ICA-PLS. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur 18 répliques. (En vert, l'échantillon qui contient 58% de nickel).	168
Figure III. 32 VIP de la PLS appliquée aux spectres de nickel à un délai de 0.8 μ s.	169
Figure III. 33 Composantes obtenus par application de l'ICA aux spectres de nickel résolus temporellement.	169
Figure III. 34 VIP de l'ICA-PLS pour la matrice nickel.	170
Figure III. 35 Etalonnage du cuivre dans l'acier par différentes méthodes. (a) étalonnage direct par la raie de cuivre, (b) étalonnage en normalisant par une raie de la matrice, (c) étalonnage par PLS, (d) étalonnage par ICA-PLS. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur 18 répliques.	172
Figure III. 36 VIP de la PLS appliquée sur les spectres d'acier à un délai de 0.9 μ s.	173
Figure III. 37 Composantes obtenus par application de l'ICA aux spectres d'acier résolus temporellement.	174
Figure III. 38 VIP de l'ICA-PLS pour la matrice acier.	174
Figure III. 39 Courbes d'étalonnage univarié du cuivre dans trois matériaux différents (acier (rouge), titane (bleu) et nickel (vert)).	177
Figure III. 40 Etalonnage du cuivre obtenu par PLS dans trois matériaux différents (acier (rouge), titane (bleu) et nickel (vert)). Les échantillons inconnus prédits sont présentés avec des symboles ouverts.	178
Figure III. 41 VIP de l'étalonnage de 3 matériaux obtenus par PLS.	179

Figure III. 42 Représentation des proportions selon les deux premières composantes en PLS	179
Figure III. 43 Composantes et proportions obtenues pour le jeu de données comportant les trois matériaux ensemble (Acier, nickel et titane).....	181
Figure III. 44 Etalonnage du cuivre obtenu par ICA-PLS dans trois matériaux différents (acier (rouge), titane (bleu) et nickel (vert)). Les échantillons inconnus prédits sont présentés avec des symboles ouverts.	182
Figure III. 45 VIP de l'étalonnage par ICA-PLS obtenu à partir de trois matériaux simultanément ..	183
Figure III. 46 Représentation des proportions selon les deux premières composantes en PLS.	183

Listes des tableaux

Tableau I. 1 Exemples d'application des plans d'expériences en LIBS.....	36
Tableau I. 2 Applications récentes des méthodes de classification en LIBS.....	42
Tableau II.1 Composition de l'échantillon SS59 (%).....	59
Tableau II.2 Composants du montage LIBS	63
Tableau II. 3 Variation du diamètre de la tache de focalisation selon les configurations de focalisation	72
Tableau II 4 Variation de l'énergie d'impulsion selon les configurations de focalisation	73
Tableau II.5 Domaine de variation de la LTSD selon la configuration de focalisation.	74
Tableau II 6 Plan d'expériences incluant tous les facteurs et les réponses (les indications - ; + ;0 représentent les codes du niveau (-1 ; 0 ; +1)).....	79
Tableau II. 7 Comparaison des valeurs prédites et expérimentales des différentes réponses dans les conditions de l'optimum des réponses analytiques.	103
Tableau III. 1 Exemples d'application de trois méthodes multivariées à l'analyse de données spectrales résolues temporellement.	120
Tableau III. 2 Composition chimique en concentration massique (%) de l'échantillon certifié d'aluminium, Al 198f (TechLab).	122
Tableau III. 3 Paramètres temporels d'acquisition.....	124
Tableau III. 4. Tableau regroupant la longueur d'onde (λ), le produit gA avec g le niveau de dégénérescence et A le coefficient d'Einstein, les niveaux d'énergie inférieur et supérieur (E_i , E_k) des raies observées.....	126
Tableau III. 5 Résultats obtenus pour l'analyse quantitative du cuivre dans l'aluminium par étalonnage univarié, PLS et ICA-PLS, comprenant la limite de détection, l'incertitude, ainsi que le RMSEC, le RMSECV et le RMSET.	159
Tableau III. 6 Résultats obtenus par 4 méthodes d'étalonnage différentes de la concentration du cuivre dans le titane comprenant la limite de détection, l'incertitude ainsi que le RMSEC, RMSECV et RMSET.....	164
Tableau III. 7 Résultats obtenus par 4 méthodes d'étalonnage différentes de la concentration du cuivre dans le titane comprenant la limite de détection, l'incertitude ainsi que le RMSEC, RMSECV et RMSET.....	168
Tableau III. 8 Résultats obtenus par 3 méthodes d'étalonnage différentes de la concentration du cuivre dans l'acier comprenant la limite de détection, l'incertitude ainsi que le RMSEC, RMSECV et RMSET.....	172
Tableau III. 9 Prédiction d'une concentration de cuivre inconnue dans quatre matrices différentes en appliquant trois approches : l'étalonnage univarié en normalisant, la PLS et l'ICA-PLS. Les valeurs rouges entre parenthèses sont les valeurs de référence. Les pourcentages entre parenthèses représentent l'écart entre la concentration prédite et la concentration de référence	175

Liste des Acronymes

ANN : Artificial Neural Networks.
BLR: Binary Logistic Regression
Caméra ICCD: Intensified Charge Coupled Device
Caméra CCD: Charge Coupled Device
CART: Classification And Regression Trees
DOE: Design Of Experiments
EFA: Evolving Factor Analysis
JADE: Joint Approximate Diagonalization of Eigen-matrices
LAMIS : Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry
LDA: Linear Discriminant Analysis
LIBS: Laser induced breakdown spectroscopy
Lof : Lack Of Fit
LTSD: Lens-To-Sample Distance
MCR-ALS: Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares
MFICA: Mean Field independent component analysis
NIST: National institute of standards and technology
NN: Neural Networks.
PCA: Principal Component Analysis.
PCR : Principal Component Regression
Plan CCD: Central Composite Design
PLS : Partial Least squares
PLS-DA : Partial least Squares–Discriminant Analysis
PLSR : Partial Least Squares Regression
RMSE : Root mean square error (Erreur quadratique moyenne)
RMSEC : Erreur quadratique moyenne de calibration
RMSET : Erreur quadratique moyenne de test
RMSECV : Erreur quadratique moyenne de validation
RSM: Response Surface Methodology
SIMCA: Soft Independent Modelling of Class Analogy
SIMPLISMA: SIMPLE-to-use Interactive Self-Modeling Mixture Analysis
SVD: Singular Value Decomposition
SVM: Support Vector Machines
VIP: Variable Importance in the Prediction

Table des matières

Remerciements.....	i
Résumé	iii
Abstract.....	iv
Listes des figures.....	v
Listes des tableaux.....	ix
Liste des Acronymes.....	xi
Table des matières	xiii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Apport de la chimométrie à l'analyse en ligne par LIBS dans le domaine nucléaire	5
I.1. Introduction.....	5
I.2. L'analyse en ligne dans le domaine nucléaire	5
I.2.1 Généralités sur la production d'énergie nucléaire.....	5
I.2.2. Mesures en ligne non nucléaires	9
I.2.3. Mesures en lignes nucléaires	9
I.2.3.1. Mesure de faible concentration en plutonium de la solution par comptage alpha .	9
I.2.3.2. Mesure de concentration en U, Pu par absorptiométrie gamma modulée	10
I.2.3.3. Contrôle de dépôt de Pu en fond de cuve par interrogation neutronique active ..	10
I.2.3.4. Détermination de l'activité des fûts de déchets	10
I.2.3.5. Mesure de U et Pu par absorptiométrie K-edge et fluorescence X.....	10
I.2.4. Analyse en ligne fondée sur des techniques optiques.....	11
I.2.4.1. La spectrométrie d'absorption UV-VIS.....	11
I.2.4.2. La spectrométrie d'absorption infrarouge	11
I.2.4.3. La spectroscopie Raman.....	12
I.2.4.4. La CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy).....	12
I.2.5. Les besoins de l'analyse en ligne en milieu nucléaire	13
I.3. La spectroscopie sur plasma induit par laser	15
I.3.1. Principe	15
I.3.2. La LIBS pour l'analyse en ligne en milieu nucléaire	16
I.3.3. Etat de l'art de l'analyse par LIBS dans le domaine nucléaire	17
I.3.4. Limitations.....	19
I.4. Les enjeux actuels de l'analyse quantitative en ligne par LIBS	19
I.4.1. L'optimisation des paramètres expérimentaux.....	21

I.4.1.1. Paramètres du laser	21
I.4.1.2. Conditions environnementales.....	22
I.4.1.3. Les paramètres de focalisation	22
I.4.1.5. Paramètres temporels de la mesure	25
I.4.2. Les méthodologies de quantification	26
I.4.2.1. Limitations pour l'analyse quantitative.....	26
I.4.2.1.1. Les interférences spectrales	26
I.4.2.1.2. L'auto-absorption	27
I.4.2.1.3. Les effets de matrice.....	28
I.4.3. Normalisation	29
I.4.3.1. Normalisation par la masse ablatée.....	30
I.4.3.2. La normalisation par la température du plasma	30
I.4.3.3. Calibration-Free LIBS (CF-LIBS)	31
I.4.3.4. Discussion	32
I.5. L'apport des méthodes multivariées	33
I.5.1. Intérêt de la chimiométrie pour l'analyse en ligne.....	33
I.5.2. Optimisation de la mesure LIBS par plans d'expériences	35
I.5.3. Analyse quantitative par LIBS et chimiométrie.....	39
I.5.3.1. La régression sur les composantes principales (PCR).....	40
I.5.3.2. Régression aux moindres carrés partiels PLSR	40
I.5.4. Analyse qualitative.....	41
I.5.5. Prétraitement des spectres	44
I.6. Conclusion	44
I.7. Références Chapitre I.....	47
Chapitre II Optimisation analytique des paramètres expérimentaux.....	57
II.1. Méthode des surfaces de réponse	58
II.2. Objectif et démarche	58
II.2.1. Définition des réponses caractérisant l'objectif.....	59
II.2.2. Choix du plan.....	59
II.3. Montage expérimental et caractérisation.....	61
II.3.1. Le laser	65
II.3.1.1. Carte de contrôle	65
II.3.1.2. Profil du faisceau	66
II.3.2. Mise en forme et focalisation du faisceau laser.....	69
II.4. Détermination des niveaux des facteurs.....	70
II.4.1. Domaine de variation de l'énergie	71

II.4.2. Domaine de variation du diamètre du faisceau	71
II.4.3. Domaine de variation de la distance focale	71
II.4.4. Domaine de variation de la distance lentille-échantillon	71
II.4.5. Domaine de variation du délai	74
II.5. Acquisition des données	76
II.6. Résultats	80
II.6.1. Analyse mathématique des résultats.....	80
II.6.2. Analyse statistique des résultats.....	81
II.6.3. Volume ablaté	83
II.6.4. L'indicateur de température	87
II.6.5. L'intensité du signal	89
II.6.6. La répétabilité du signal	93
II.6.7. Le rapport signal sur bruit.....	96
II.6.8. Optimisation analytique des paramètres expérimentaux	98
II.6.9. Validation.....	101
II.7. Conclusion.....	103
II.8. Références Chapitre II.....	105
Chapitre III Approche spectro-temporelle de l'analyse quantitative.....	109
III.1. Introduction.....	109
III.2 Problématique	110
III.3. Techniques d'analyse multivariée	110
III.3.1. L'analyse en composantes principales (PCA)	111
III.3.2. La Résolution Multivariée de Courbes par Moindres Carrés Alternés (MCR-ALS)	113
.....	
III.3.3.L'analyse en composantes indépendantes (ICA)	116
III.3.4 Exemples d'application des méthodes multivariées.....	119
III.4. Description du système expérimental	122
Préparation des données	124
III. 5. Analyse descriptive multivariée des spectres LIBS résolus temporellement.....	125
III.5.1. Comparaison des trois méthodes.....	125
III. 5.2 Application de la MFICA.....	132
III. 5.2.1 Comparaison des différentes atmosphères	132
III.5.2.2 Utilisation de la MFICA pour l'étude des raies	136
III.5.2.3 Application à l'analyse d'alliages Al/Si.....	140
III.5.3 Bilan sur l'analyse chimométrique de l'émission temporelle du plasma.....	144
III.6 Analyse quantitative à partir des spectres résolus temporellement	145

III.6.1 Montage expérimental et acquisition des données	145
III.6.2 Méthodes d'étalonnage	147
III.6.2.1 Etalonnage univarié	149
III.6.2.2 Etalonnage par la régression aux moindres carrés partiels : PLS	150
III.6.2.3 Etalonnage par ICA-PLS	153
III. 7 Résultats	156
III.7.1 Aluminium	156
III.7.2 Titane	162
III.7.3 Nickel	166
III.7.4 Acier	170
III.7.5 Prédiction	175
III.8. Transfert d'étalonnage	176
III.9 Bilan sur l'analyse quantitative	184
III.10 Conclusion	185
III.11 Références Chapitre III	187
Conclusion Générale	191
Références Conclusion	197
Annexe	199

Introduction générale

Dans le domaine de la production d'électricité, la France a fait le choix dès les années 70 de se tourner vers l'énergie nucléaire, qui a pour avantage majeur d'être sobre en émission de gaz à effet de serre. En outre, cette énergie permet de réduire la dépendance aux hydrocarbures, améliorant la sécurité d'approvisionnement, tout en protégeant les consommateurs français contre la volatilité du prix des combustibles fossiles et l'augmentation future des prix du CO₂. Le prix de l'électricité en France est peu sujet à fluctuations puisqu'il est stable depuis les années 90, tandis qu'en Italie par exemple, dont le mix électrique repose essentiellement sur les combustibles fossiles [1], il a fortement augmenté. La France dispose du parc nucléaire le plus important du monde en proportion de sa population avec 58 réacteurs répartis sur 19 sites. Elle est l'un des rares pays présentant sur son territoire l'ensemble des installations permettant la conversion, l'enrichissement, la fabrication, le traitement et le recyclage des matières nucléaires. Elle est devenue une référence à l'échelle mondiale en la matière.

Dans ces installations, les matières radioactives sont soumises à différents procédés chimiques et physiques de transformation. Les diverses opérations du cycle du combustible nucléaire doivent être réalisées dans des conditions rigoureuses de prévention des accidents et de protection des personnes. Dans ce but, les recherches actuelles visent notamment à réduire la radiotoxicité et la quantité des déchets produits. Ceci nécessite le développement de nouveaux procédés et de nouveaux outils impliquant la mise au point de techniques analytiques très rapides, adaptées à l'analyse en ligne.

La spectroscopie d'émission de plasma produit par laser (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy ou LIBS) est une technique analytique entièrement optique qui repose sur l'analyse du spectre lumineux émis par un plasma issu de l'ablation de la surface d'un échantillon par une impulsion laser. La possibilité d'analyse à distance, en continu et sans préparation d'échantillon, constituent des avantages majeurs de la LIBS, qui en font une technique privilégiée pour l'analyse en ligne ou in situ en milieu nucléaire. Elle est développée au Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (LANIE) du CEA dans cet objectif.

Cependant, lors de l'interaction laser/surface, le couplage entre l'échantillonnage du matériau par ablation laser et le chauffage de la matière ablatée par l'impulsion, la non linéarité des phénomènes physiques en jeu, le caractère transitoire du plasma, et la variabilité importante des paramètres de mesure, rendent l'analyse quantitative complexe. A cela s'ajoutent les

phénomènes qui peuvent affecter le signal LIBS tels que l'auto-absorption des raies, les interférences spectrales, ou encore les effets de matrice, qui limitent les performances analytiques de la technique. Pour les étudier, une idée directrice majeure de cette thèse consiste à exploiter la dimension temporelle du signal LIBS. Bien que celle-ci soit fondamentale, la grande majorité des travaux publiés dans la littérature montre qu'elle est généralement négligée, alors que l'on peut raisonnablement penser qu'elle est porteuse d'une information utile pour la quantification et pour l'étude des effets cités précédemment.

Pour assurer la fiabilité de l'analyse, on cherche donc à :

- optimiser les paramètres expérimentaux influents,
- mettre au point une méthodologie spectro-temporelle de quantification permettant de limiter les phénomènes qui peuvent affecter le signal LIBS.

Pour y parvenir, il faut rappeler que les mesures en LIBS sont rapides et que l'on acquiert facilement une grande quantité de données. Par conséquent, pour en extraire l'information pertinente, il faut disposer de méthodes puissantes d'analyse des données. Les méthodes multivariées peuvent être utilisées pour cela. Ces techniques ont montré leur succès dans divers domaines tel que la chimie, les sciences de la vie, l'économie...

Par conséquent, dans cette thèse, nous proposons d'utiliser des méthodes multivariées innovantes capables de tenir compte de la multidimensionalité des paramètres, des mécanismes et des données expérimentales obtenues par LIBS. Ces méthodes sont de deux types : les plans d'expériences, encore peu employés en LIBS, et les techniques chimiométriques. Ces dernières sont développées depuis une vingtaine d'années pour l'analyse qualitative et quantitative de matériaux par LIBS.

L'objectif de la thèse est donc de développer des méthodologies innovantes, basées sur l'utilisation de méthodes multivariées, permettant d'améliorer la maîtrise et les performances de l'analyse quantitative en ligne par LIBS.

Pour y parvenir, on cherchera à répondre successivement aux deux questions suivantes :

- Quels paramètres expérimentaux conduisent au meilleur compromis entre ablation laser et plasma pour l'analyse quantitative ?
- Comment peut-on exploiter la dimension temporelle du signal LIBS pour diagnostiquer, comprendre et compenser les phénomènes affectant l'analyse quantitative ?

Pour cela, le mémoire est organisé en trois chapitres.

Après quelques généralités sur l'analyse en ligne en milieu nucléaire, le Chapitre I dresse un état de l'art des différentes techniques utilisées et des besoins actuels. Ensuite, le principe et les avantages de la LIBS, ses applications analytiques en milieu nucléaire, ses limitations et ses enjeux sont passés en revue. Dans la dernière partie de ce chapitre, on décrit l'apport de la chimométrie pour le traitement des spectres, l'analyse quantitative et qualitative par LIBS. Enfin, les objectifs de la thèse sont présentés ainsi que la démarche expérimentale retenue, qui se divise en deux parties, l'une consacrée à l'optimisation des paramètres expérimentaux et l'autre à la correction des effets de matrice en analyse quantitative, en utilisant les deux dimensions, spectrale et temporelle, du signal LIBS.

Le Chapitre II présente la méthodologie des plans d'expériences utilisée pour l'optimisation des paramètres expérimentaux en décrivant l'objectif et la démarche adoptée ainsi que le montage expérimental dédié à cette partie. Il passe ensuite à l'interprétation des résultats obtenus. La détermination d'un optimum analytique et sa validation closent ce chapitre.

Le Chapitre III est divisé en deux parties. La première étudie différentes techniques chimométriques permettant de donner une description physiquement interprétable de l'émission temporelle du plasma. La deuxième partie décrit le développement d'une nouvelle méthodologie de quantification basée sur l'exploitation des spectres résolue temporellement. Les résultats obtenus sont comparés à des méthodologies de quantification classiques. Une proposition de transfert d'étalonnage est aussi présentée à la fin de ce chapitre.

Une conclusion générale et des perspectives aux travaux menés sont proposées à la fin du mémoire.

1. *Le nucléaire en France*. SFEN, Société Française d'Énergie Nucléaire <http://www.sfen.org/fr/lenergie-nucleaire/lenergie-nucleaire-un-atout-pour-la-France>; consulté le 27 Juin 2016.

Chapitre I : Apport de la chimométrie à l'analyse en ligne par LIBS dans le domaine nucléaire

I.1. Introduction

Dans la chimie analytique moderne qui accompagne la production, l'analyse en ligne constitue un axe de développement stratégique. La chimie analytique de laboratoire qui prévaut actuellement dans de nombreux domaines permet une analyse complète et détaillée de tous les paramètres souhaités. Ce type d'analyse est également désigné comme analyse hors-ligne puisque les appareils d'analyse ne sont toutefois pas reliés directement au processus de production. Ces techniques hors-ligne sont caractérisées par le fait que les échantillons du processus de production sont prélevés de manière discontinue et analysés avec un certain retard dans un laboratoire de production. Le retard de la délivrance des résultats (heures voir jours), les dépenses élevées au niveau du personnel, de l'équipement et les contraintes liées au transport des échantillons, sont les principaux inconvénients de ces techniques.

Par ailleurs, l'intensification des procédés et le contrôle des impacts de ces procédés sur l'environnement et la santé renforcent la forte tendance vers l'analyse en ligne. Les besoins s'étendent de l'échantillonnage à l'instrument et au traitement du signal.

L'analyse en ligne se distingue par le fait que les appareils d'analyse sont toujours reliés directement au processus de production. L'analyse complète se déroule de manière continue et automatique.

Dans le domaine particulier de l'énergie nucléaire, la sécurité est au centre de l'acceptation par les populations. Cette exigence particulière s'ajoute aux impératifs de productivité de ce secteur. Le développement de l'analyse en ligne constitue donc un objectif majeur pour cette industrie pour des raisons de contrôle, d'efficacité, et de sécurité.

I.2. L'analyse en ligne dans le domaine nucléaire

I.2.1 Généralités sur la production d'énergie nucléaire

La fourniture d'énergie nucléaire est estimée à environ 14% de l'électricité dans le monde, et 21% de l'électricité dans les Etats membres de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) [1].

Actuellement, il existe 438 réacteurs nucléaires opérationnels dans le monde entier, et ils sont répartis dans plus de 25 pays (AIEA [2]). Il est important de noter que l'énergie nucléaire produit de l'électricité sans émissions de CO₂ ni d'autres gaz influant sur le climat et qu'elle fournit un approvisionnement stable en énergie électrique.

La fabrication du combustible, son irradiation en réacteur, puis la gestion du combustible utilisé constituent le cycle du combustible. De manière conventionnelle, le cycle débute avec l'extraction du minerai d'uranium et s'achève d'une part avec le stockage des combustibles usés et des divers déchets radioactifs provenant de leur traitement, d'autre part avec le recyclage des matières valorisables issues de ce traitement (Figure I.1).

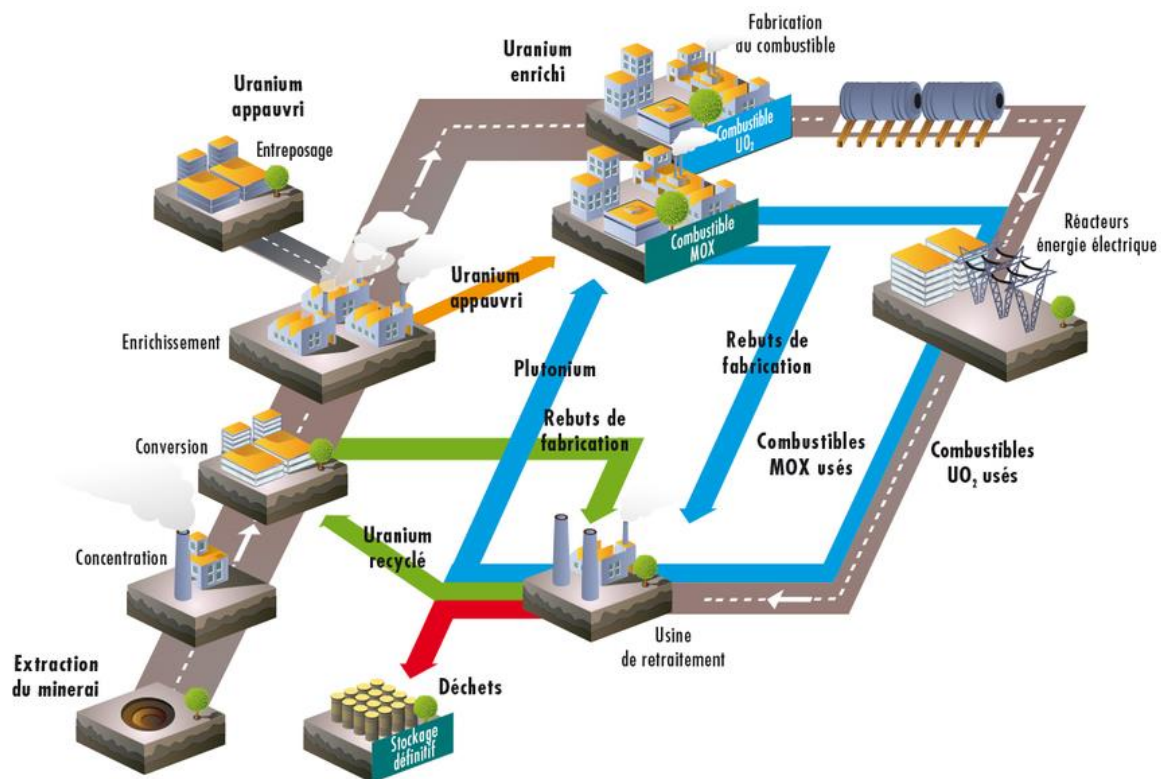


Figure I. 1 Cycle du combustible nucléaire

Usuellement, le cycle du combustible illustré dans la figure I.1 est décomposé en une phase amont et une phase aval par rapport à l'irradiation en réacteur.

Les opérations de l'amont du cycle consistent en l'extraction et la mise en forme physico-chimique des matières fissiles pour leur usage en réacteur. L'amont du cycle comporte les principales activités industrielles et commerciales suivantes :

— La prospection minière et l'extraction de l'uranium naturel. Les roches du minerai sont concassées et finement broyées de manière à obtenir une boue fine. La lixiviation de cette boue dans de l'acide sulfurique produit une solution d'oxyde d'uranium.

— Le raffinage de l'oxyde d'uranium des impuretés puis sa conversion en tétrafluorure d'uranium (UF₄).

— L'UF₄ sera transformé en UF₆. Cette transformation répond aux besoins de l'enrichissement, l'UF₆ ayant la particularité d'être gazeux à une température relativement basse.

— L'enrichissement de l'uranium naturel pour augmenter la teneur en isotope fissile (²³⁵U) de 0,7 % pour l'uranium naturel à environ 3,5 % pour l'uranium enrichi.

— La fabrication de combustible à base d'oxyde d'uranium enrichi.

L'irradiation comporte l'utilisation de ce combustible dans les réacteurs électrogènes exploités par les compagnies d'électricité des principaux pays industrialisés. La consommation du combustible est évaluée par son taux de combustion. Le combustible est d'autant mieux utilisé que le taux de combustion est élevé et l'enrichissement résiduel faible. Au fur et à mesure de l'irradiation, l'uranium 235 est consommé et des produits de fission apparaissent. Le combustible usé est retiré du réacteur et entreposé dans une piscine de refroidissement pendant trois ans.

Le retraitement de ce combustible usé et le stockage des déchets constituent les principales opérations de l'aval du cycle.

Certains pays retraitent eux-mêmes leurs déchets, d'autres sous-traitent cette opération en dehors de leur frontières. Et beaucoup d'autres pays n'ont pas opté pour le retraitement, par exemple, la Suède et les États-Unis. Dans ce cas, les combustibles usés sont considérés comme des déchets et sont directement stockés après leur retrait du réacteur. Le retraitement consiste à récupérer l'uranium et le plutonium et à conditionner les déchets. Le plutonium issu du traitement de combustibles usés peut être valorisé dans des combustibles MOX fabriqués à partir de plutonium et d'uranium appauvri. Le combustible neuf ainsi fabriqué peut être utilisé dans des réacteurs existants.

Le retraitement constitue une activité industrielle importante comportant principalement :

— Le cisailage des gaines de combustible en petits tronçons.

— Une dissolution du combustible usé en milieu nitrique suivie d'une séparation de l'uranium et du plutonium par extraction liquide-liquide.

— Une vitrification de la quasi-totalité des produits de fission et des actinides résiduels contenus dans les concentrats d'effluents.

— La conversion en oxydes de l'uranium et du plutonium purifiés.

— Un conditionnement en ligne des déchets : compactage des déchets de structure (gainés de combustible en Zircaloy) et des déchets technologiques destinés au stockage en profondeur, bétonnage des déchets technologiques peu irradiants stockables en surface.

De grandes précautions sont prises en ce qui concerne la sûreté, la radioprotection et la minimisation des volumes de déchets et des rejets dans l'environnement. Actuellement, différentes techniques (la spectroscopie alpha et gamma, la spectroscopie UV-Vis, l'ICP-AES, l'ICP-MS,) sont utilisées pour assurer le suivi et le pilotage des procédés industriels de traitement-recyclage des combustibles nucléaires usés.

Pour la conception de la procédure de traitement, certaines contraintes doivent être prises en compte :

- Limiter le risque d'irradiation et de contamination du personnel.
- Limiter le risque de criticité par la géométrie et la masse des matériaux radioactifs.
- Limiter le risque lié aux phénomènes de radiolyse sous l'action des rayonnements alpha, bêta, gamma et neutron.

L'intérêt de l'analyse en ligne en milieu nucléaire est donc multiple, et couvre les domaines de la sûreté/sécurité, du contrôle de procédé et de la productivité économique [3]. L'absence de prélèvement est un avantage considérable puisque le personnel est moins exposé aux risques d'irradiation et de contamination. De plus, la mesure est réalisée en quelques secondes ou minutes ce qui permet une réactivité rapide aux changements dans le procédé et augmente la protection des employés, de l'installation et l'environnement, optimise le processus et améliore la qualité du produit et la fiabilité des procédés.

Comme toute autre activité humaine, l'industrie nucléaire génère des déchets à toutes les étapes du cycle du combustible et lors du démantèlement. La toxicité de ces déchets est importante. C'est pourquoi les recherches sur le traitement et le stockage de ces déchets font l'objet de nombreuses études. Puisque le retraitement apporte une réponse plus adaptée au problème des déchets que le stockage direct, les différentes techniques utilisées pour le contrôle du retraitement en milieu nucléaire ainsi que les besoins sont décrits dans les paragraphes suivants.

I.2.2. Mesures en ligne non nucléaires

Les mesures en lignes non nucléaires reposent sur les mesures de la pression, du niveau et de la densité de solutions dans des contenants, du débit liquide, de la température, du pH et de la conductivité. La concentration en uranium peut par exemple être déterminée par la mesure de conductivité associée à une mesure de densité. Ainsi, la détermination du degré d'acidité en continu est réalisée à l'usine de La Hague sur le procédé de traitement du combustible usé.

Une autre méthode en ligne non nucléaire est la spectrométrie de masse utilisée pour l'analyse de l'UF₆, afin de déterminer le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Toutes ces méthodes présentent quelques contraintes dont la difficulté d'entretien et d'opération, en particulier dans les zones de haute activité, mais aussi la complexité chimique des matériaux / échantillons à analyser (par exemple des solutions de traitement du combustible usé) [4].

I.2.3. Mesures en lignes nucléaires

Dans ce paragraphe nous décrirons les mesures nucléaires les plus courantes dans les usines de retraitement.

I.2.3.1. Mesure de faible concentration en plutonium de la solution par comptage alpha

Actuellement, les appareils de comptage alpha rotatifs (un tambour cylindrique, en acier inoxydable en partie immergé dans la solution à analyser, entraîne du liquide sous le détecteur qui compte les particules α émises) sont utilisés pour la détection de faible concentration en plutonium. Cette méthode est adaptée pour le contrôle des fuites de plutonium. La relation entre le comptage et la concentration doit tenir compte de la composition isotopique du plutonium et de la présence éventuelle d'autres émetteurs α [5]. Les usines de retraitement d'Areva La

Hague, les ateliers pilotes du CEA Marcoule, l'usine de retraitement de Tokaimura (Japon) et l'usine de retraitement de BNFL (G.-B.) utilisent ce type de compteurs α .

I.2.3.2. Mesure de concentration en U, Pu par absorptiométrie gamma modulée

En mesurant de l'atténuation d'un faisceau γ dans une solution contenant un élément lourd, on peut déterminer la concentration de cet élément. En mesure classique de densité, une variation de normalité de 1N équivaut à une variation de concentration de 25 g/L. L'intérêt essentiel de l'absorptiométrie gamma modulée est d'optimiser la mesure de densité en s'affranchissant des variations d'acidité. Une variation de normalité de 1N équivaut à 1,2 g/L en absorptiométrie. Ceci est dû au fait que cette méthode n'est pas influencée par la composition isotopique de l'élément en solution. De plus, l'appareil de mesure de concentration est placé à l'intérieur d'une cellule blindée et il possède une position d'étalonnage [6].

I.2.3.3. Contrôle de dépôt de Pu en fond de cuve par interrogation neutronique active

L'intérêt de cette méthode est de suivre l'évolution des dépôts de Pu au cours du temps. Son principe consiste à irradier avec une source de ^{252}Cf au voisinage du fond du réservoir. Pendant le retrait de la source, les neutrons retardés, issus des fissions induites, sont détectés [7].

I.2.3.4. Détermination de l'activité des fûts de déchets

Cette mesure a pour objectif de vérifier la sécurité et les critères de criticité afin de répondre aux normes de stockage. Elle est divisée en deux parties :

- La détermination par mesure γ de l'activité β des produits de fission ou des produits d'activation des matériaux en surface.
- La détermination de l'activité α des nucléides [8, 9].

I.2.3.5. Mesure de U et Pu par absorptiométrie K-edge et fluorescence X

Un appareil utilisant l'absorptiométrie K-edge et la fluorescence X est installé à la Hague pour la mesure des concentrations de U et Pu. Cet appareil est constitué de 2 cuves-échantillons séparées irradiées par un tube de rayons X.

L'absorptiométrie K-edge est basée sur l'énergie de liaison des électrons sur la couche K (interne) de l'atome. Lorsque qu'un photon X incident vient ioniser un atome par effet photoélectrique, l'électron est éjecté et ceci se traduit par une discontinuité d'absorption qui a lieu à une énergie caractéristique pour chaque atome considéré. Le principe général du K-edge consiste à détecter les variations d'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Ces variations du taux d'absorption sont différentes selon les atomes étudiés. Le but de cette

technique est la mesure de concentration U et/ou Pu autour des discontinuités d'absorption. Cette technique est utilisée pour mesurer des concentrations supérieures à 30 g/L [10].

Les faibles concentrations sont mesurées par fluorescence. Son principe consiste à ioniser les atomes par une source X ou γ et de mesurer les photons X générés lorsque les électrons des couches externes de l'atome se recombinent sur des couches plus basses. Le signal de fluorescence est proportionnel à la concentration Il ne dépend pas des électrons de valence ni de la composition isotopique[4, 11].

Parmi les méthodes d'analyse en ligne, nous trouvons aussi les techniques optiques décrites dans le paragraphe suivant.

I.2.4. Analyse en ligne fondée sur des techniques optiques

Les techniques de spectrométrie optique sont nombreuses et très largement utilisées dans le domaine de l'analyse des matériaux solides et des échantillons liquides (voire gazeux dans certains cas). Ces techniques permettent une mesure en ligne non intrusive, sélective, sensible, en temps réel. Leur mise en œuvre est plus facile que celles des techniques γ et X pour lesquelles les rayonnements sont dangereux. De plus, on peut utiliser des fibres optiques pour déporter l'analyse et des détecteurs modernes (CCD, ...). L'ensemble de ces caractéristiques justifie amplement l'utilisation de ces techniques pour l'analyse en ligne [12].

I.2.4.1. La spectrométrie d'absorption UV-VIS

La spectrophotométrie d'absorption UV-visible était utilisée sur la Chaîne Blindée Procédé (CBP) de l'installation ATALANTE au CEA Marcoule dans le cadre du retraitement du combustible usé. Cette technique a permis de déterminer les concentrations d'américium et de néodyme au cours du temps, ce qui a rendu possible le pilotage du procédé et la correction des perturbations [13].

I.2.4.2. La spectrométrie d'absorption infrarouge

La spectroscopie infrarouge est utile pour déterminer la structure moléculaire et l'environnement d'un composé. Elle a été testée pour la mesure en ligne de la pureté du gaz caloporteur dans les réacteurs rapides à hélium. Elle a aussi été développée pour la détermination de la concentration de HI et H₂O dans les cycles thermochimiques. Pendant les étapes de calcination – vitrification des déchets nucléaires, cette technique a été utilisée pour la mesure de la concentration des oxydes de ruthénium. En revanche, cette technique présente des

limitations. Sa sélectivité est faible puisque seules les molécules possédant un moment dipolaire sont absorbantes en IR [12, 14].

I.2.4.3. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée en laboratoire pour la mesure des mélanges HI/I₂/H₂O, lors des études sur les équilibres liquide-vapeur pour la production massive d'hydrogène par cycle thermochimique [14]. Cette technique présente l'avantage d'être applicable sur n'importe quel type d'échantillon, à l'exception des échantillons colorés qui se décomposent. De plus, elle est juste adaptée aux concentrations élevées.

I.2.4.4. La CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy)

La technique CRDS (pour Cavity Ring Down Spectroscopy) est une technique de très grande sensibilité qui consiste à injecter un faisceau laser dans une cavité optique de haute finesse, c'est-à-dire composée de miroirs de très haute réflectivité R, et de mesurer le temps de décroissance (ring down) après l'interruption du faisceau. Ce temps de vie dépend des pertes intracavité induites par un gaz qui absorbe. Mesurer ces pertes en fonction de la longueur d'onde permet d'obtenir le spectre d'absorption du gaz en question. Cette technique présente plusieurs caractéristiques qui la rendent bien adaptée à l'analyse en ligne en milieu nucléaire. La plus importante est qu'elle ne requiert pas d'étalonnage. De plus, la sélectivité et la sensibilité de la CRDS permettent de mesurer des traces en phase gazeuse sans préparation préalable de l'échantillon et dans un temps très court. La CRDS se caractérise aussi par sa mobilité puisque son analyseur consomme peu et il est compact. La CRDS a été testée pour analyser le gaz à l'intérieur des boîtes à gants, les gaz rejetés par les exutoires, le gaz de couverture d'un réacteur, ou encore les isothermes d'absorption du fluorure d'hydrogène. L'analyse par cette technique nécessite le filtrage des poussières et la protection des miroirs en contact avec le milieu analysé [12].

A part l'absorption UV-VIS qui a été mise en œuvre à La Hague, les techniques optiques ont été développées en R&D, mais pas utilisées en ligne en environnement industriel. Compte tenu des fortes contraintes à respecter, la difficulté de mettre en ligne un dispositif d'analyse, tant sur le plan instrumental que méthodologique, ne facilite pas le développement de techniques innovantes. Il n'en demeure pas moins que les besoins en la matière sont nombreux. Ils sont présentés dans le paragraphe suivant.

I.2.5. Les besoins de l'analyse en ligne en milieu nucléaire

Les besoins actuels de l'analyse en ligne en milieu nucléaire sont classés en deux groupes : les besoins pour les procédés industriels et les besoins pour la R&D. Ils ont été établis dans le cadre d'un groupe de travail CEA/AREVA, piloté par la CETAMA, en 2011.

Les besoins potentiels des procédés de l'amont du cycle se résument par trois objectifs :

- Le suivi des impuretés par des outils de contrôle qualité (par exemple la détection d'impuretés dans le nitrate d'uranyle).
- La diminution des volumes de déchets et l'augmentation de la durée de vie des équipements (la quantification de l'acide fluorhydrique dans la vapeur d'eau).
- La détection et la localisation des pannes (détection de bouchons dans les tuyauteries).

En ce qui concerne les procédés de traitement-recyclage pour l'aval du cycle, les principaux besoins d'analyse en ligne sont :

- La mesure de l'acidité libre en présence de plutonium et produits de fission.
- Les analyses d'uranium et plutonium (y compris leur spéciation) dans les procédés d'extraction.
- Les mesures de température et de niveau, essentiellement pour les procédés de concentration des produits de fission.
- Les mesures de concentration de matière fissile pour le contrôle de non-prolifération et de criticité.

Les besoins de la R&D concernent les procédés de vitrification, les boucles de corrosion, les boucles circuits primaires et secondaires et les pilotes des procédés de l'aval du cycle.

- La vitrification : le besoin d'analyses en ligne des procédés de vitrification se situe au niveau du traitement des gaz associé au procédé d'élaboration des verres nucléaires. Ces besoins concernent les solutions nitriques issues du dépoussiéreur et du condenseur, les flux gazeux (NOx et éléments entraînés) du dépoussiéreur ainsi que l'analyse de la composition du verre avant la coulée.
- La corrosion : la connaissance et le maintien du milieu corrosif, la spéciation des espèces (degrés d'oxydation, complexes formés, espèces chimiques...) et la maîtrise de l'utilisation de traceurs isotopiques non radioactifs, permettent d'établir des modèles de corrosion robustes. D'autre part, pour optimiser la quantification des produits de corrosion, les moyens d'analyses doivent concourir à :

- Suivre la cinétique de corrosion des produits solubles en phase aqueuse ou gazeuse.
- Analyser in situ des produits de corrosion insolubles pour étudier la morphologie de la corrosion.
- Suivre en continu des couches passives et des couches de corrosion.

La réponse à ces besoins améliorerait la qualité technique des essais de corrosion ainsi que la qualité scientifique des études.

- Les boucles des circuits primaires et secondaires : plusieurs boucles d'essai reproduisant les conditions de pression, de température et de conditionnement chimique des circuits primaires et secondaires des réacteurs se trouvent sur le site des Renardières d'EDF. Le suivi continu de certains paramètres (pH, conductivité, concentrations en H₂ et O₂ dissous) ainsi que celui du relâchement de matières présentes dans les éprouvettes oxydées munies d'un implant radioactif (⁵⁸Co ou ⁵⁶Co) sont assurés. L'innovation consisterait en l'analyse en ligne des traces et ultra-traces ainsi que des particules colloïdales en suspension.
- Les pilotes R&D pour les procédés de l'aval du cycle : les principaux besoins exprimés relatifs à l'analyse en ligne pour la R&D des procédés de l'aval du cycle concernent :
 - La spéciation quantitative des actinides et autres radionucléides.
 - Le suivi de la dénitrification formique (mesure d'acidité, analyse de gaz) ainsi que l'analyse des réactifs dans les expérimentations (anti-nitreux en phase organique et en phase aqueuse, extractants en phase organique, tampons et complexants...).
 - L'analyse aux interfaces (liquide/liquide et solide/liquide) afin d'améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu dans les procédés de séparation, de dissolution et de conversion.
 - Le couplage à des équipements existants.

Le développement de ces outils est rendu indispensable par la complexification des procédés et la réduction des effectifs en zone. Plusieurs travaux sont actuellement en cours au CEA pour tenter de répondre à certaines de ces thématiques mais ils nécessitent d'être amplifiés.

En résumé, les besoins de l'analyse en ligne en milieu nucléaire concernent une grande variété des matériaux produits au cours du cycle du combustible. Ces matériaux sont présents sous diverses formes : liquide (effluents, solutions de retraitement) ou solide (minerai, pièces métallurgiques, poudre), pur, allié ou oxydé. Les analyses sont de nature qualitative et/ou

quantitative et sont en lien avec la composition élémentaire du matériau. Il faut donc faire appel à des techniques d'analyse élémentaire, rapides et qui permettent l'analyse en conditions extrêmes (radioactivité, haute température, ...) [13].

I.3. La spectroscopie sur plasma induit par laser

La spectroscopie sur plasma induit par laser communément appelée LIBS pour Laser-Induced Breakdown Spectroscopy a été proposée pour la première fois comme une technique d'analyse par Jeanine Debras-Guedon et Nicole Liodec [15], peu après l'obtention du premier plasma produit par laser [16] et a gagné en popularité dans les années 1980 avec le développement des détecteurs CCD et spectrographes et la commercialisation des lasers plus fiables [17].

La simplicité et la polyvalence de la technique LIBS la rendent applicable à une grande variété de matériaux.

I.3.1. Principe

La spectroscopie sur plasma induit par laser est une technique d'analyse qui couple l'utilisation d'un laser et la spectroscopie d'émission atomique. L'analyse LIBS se décompose en trois grandes étapes : l'ablation laser, l'expansion du plasma et la collecte du signal émis par le plasma.

Son principe consiste à focaliser sur un échantillon une impulsion lumineuse dont l'énergie est temporellement concentrée sur une durée courte, typiquement de quelques nanosecondes (ns). Il en résulte l'ablation de l'échantillon et la formation d'un plasma composé d'espèces excitées (atomes, ions). Ces espèces se désexcitent en émettant de la lumière. La lumière émise par le plasma est analysée au moyen d'un spectromètre. Le spectre UV-Visible est constitué notamment de raies atomiques dont la longueur d'onde nous permet de remonter à la composition élémentaire de l'échantillon. L'intensité des raies est proportionnelle au nombre d'atomes et d'ions émetteurs spécifiques à chaque élément, et permet de calculer leur concentration.

Lorsque l'impulsion laser s'éteint, il n'y a plus d'apport d'énergie au plasma et ce dernier commence à se refroidir et à se dilater sur une échelle de temps typiquement microseconde [18]. Au cours de ce refroidissement, les ions et les électrons se recombinaient en émettant de la lumière.

Le spectre de la lumière émise est une combinaison des raies d'émission et d'un rayonnement continu causé par deux phénomènes. Au voisinage d'un ion ou d'un atome neutre, un électron

libre va modifier sa trajectoire et céder une partie de son énergie cinétique sous forme d'un photon. S'il reste libre, on parle de Bremsstrahlung, tandis que s'il se recombine avec un ion dans le même processus, on parle de recombinaison radiative.

Les mesures LIBS sont généralement faites quelques microsecondes après le tir laser. Avant cet intervalle temporel le spectre de raies est masqué par le continuum intense. A l'inverse, si le délai de la mesure est trop long, le signal devient trop faible.

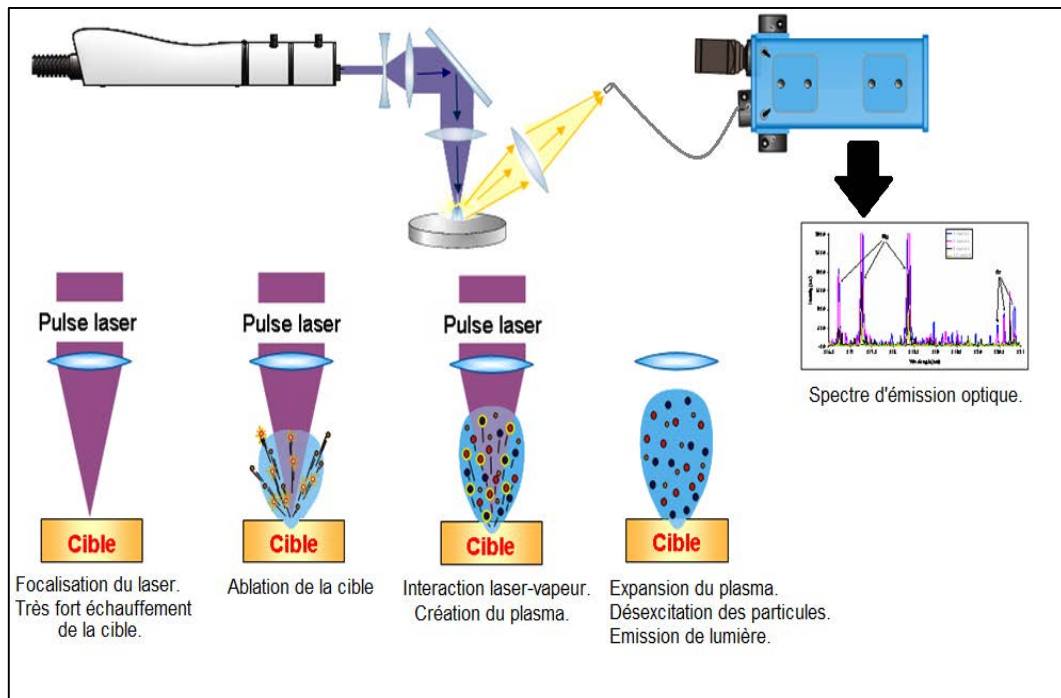


Figure I. 2 Schéma principe de la LIBS

I.3.2. La LIBS pour l'analyse en ligne en milieu nucléaire

La LIBS présente un grand intérêt dans le domaine nucléaire. C'est une technique entièrement optique puisque l'échantillonnage, l'excitation et la détection se font par voie optique. C'est sa grande force pour l'analyse en ligne, puisque cela permet de réaliser des analyses à distance, soit de manière déportée par fibres optiques, soit en visée directe. La possibilité d'analyser à distance tous les éléments, de l'hydrogène à l'uranium voire au-delà, et tout type d'échantillon, solide, liquide et même gazeux, ceci en affectant une très petite zone, fait de la LIBS une technique privilégiée pour analyser des échantillons radioactifs. De plus, l'instrumentation en LIBS peut être très compacte et facilement transportable. Un analyseur LIBS associe un laser, un spectromètre et une unité de traitement. Ces trois éléments existent aujourd'hui sous forme réduite, typiquement inférieure à 20 cm.

En outre, l'analyse multi-élémentaire est très rapide, puisqu'elle se fait à la fréquence du laser (typiquement quelques dizaines de Hz dans le cas d'un laser Nd:YAG). La durée de mesure est limitée par le nombre de tirs accumulés pour la mesure. Celui-ci est typiquement de l'ordre de 1 à quelques dizaines pour les solides, quelques dizaines à quelques centaines pour les liquides, quelques milliers pour les aérosols. Ceci conduit à des temps de mesure allant d'une fraction de seconde à quelques minutes. On peut donc mettre en œuvre une analyse LIBS en continu.

Par ailleurs, c'est une technique qui ne nécessite pas de préparation d'échantillon, étape rédhibitoire pour l'analyse en ligne. Dans le cas des solides, par nature la LIBS analyse la surface du matériau. En présence d'effets de surface susceptibles de fausser l'analyse (oxydation, couche protectrice...), il est possible de la décaper par quelques tirs laser préliminaires afin d'accéder simplement à la nature du matériau sous-jacent. En outre, cette technique a une très grande dynamique de mesure (de la ppm jusqu'à des teneurs de 100% selon les éléments).

I.3.3. Etat de l'art de l'analyse par LIBS dans le domaine nucléaire

Pour les raisons que nous avons citées, la LIBS a une large gamme d'applications dans le domaine du nucléaire. L'analyse en ligne in situ reste relativement peu développée pour les procédés industriels du cycle nucléaire, malgré son fort enjeu et le fait que des travaux sont menés depuis de nombreuses années. Cette situation reflète principalement le fait que l'implantation d'instruments d'analyse sur une ligne d'un procédé nucléaire en haute activité est complexe et coûteuse. Il faut constater que la très large majorité des analyses de contrôle de procédé est à l'heure actuelle réalisée en laboratoire.

La LIBS est applicable à l'analyse des éléments radioactifs présents dans les réservoirs de déchets, les sols contaminés et les déchets vitrifiés traités par le ministère de l'énergie aux Etats Unis. De même, elle est utilisée pour mesurer l'uranium et le plutonium dans les déchets vitrifiés à l'Institut de spectrochimie et spectroscopie appliquée à Dortmund, en Allemagne [19].

Par ailleurs, l'Institut coréen de recherche sur l'énergie atomique (KAERI) a développé une technologie LIBS pour identifier et quantifier les éléments nucléaires dans le but de renforcer les enceintes de confinement dans les installations de traitement électrochimique [20].

En France, au commissariat à l'énergie atomique, l'analyse quantitative du combustible a été l'une des premières applications de l'analyse en ligne par LIBS dans le nucléaire. Ainsi, les

impuretés contenues dans des oxydes d'UO₂ et de PuO₂ ont été dosées par LIBS dans une configuration déportée en boîte à gants [21]. L'analyse en ligne par LIBS a été testée sur des solutions, notamment pour les problématiques du retraitement des déchets nucléaires [22]. L'application de la LIBS a été étendue à la détection des particules de carbone dans un réacteur à gaz à caloporteur hélium [23, 24]. Après cela, la LIBS a été utilisée pour surveiller en ligne et en temps réel la pureté du caloporteur des réacteurs rapides refroidis au sodium [25].

Plus récemment, Morgan et al., ont utilisé la LIBS pour différencier entre l'uranium naturel et l'uranium enrichi [26]. En outre, Singh et al., ont appliqué la PLSR (Partial least squares régression ou régression des moindres carrés alternés) couplée à la LIBS pour la caractérisation d'un réacteur nucléaire de puissance en détectant les éléments qui se trouvent dans les déchets vitrifiés issus de ce réacteur, et pour l'optimisation des conditions expérimentales (nombre de tirs laser, énergie laser et délai) [27].

Witehouse a utilisé un système LIBS fibré pour doser la concentration du cuivre contenu dans des tubes d'acier inoxydable d'un réacteur [28].

Le décalage isotopique est l'écart spectral entre deux isotopes d'un même élément. Le rapport isotopique $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ a été déterminé par Pietsch et al. pour déterminer la concentration de ^{235}U dans des échantillons d'uranium métalliques enrichis par le procédé AVLIS (Atomic Vapor Laser Isotope Separation) avec un RSD entre 0.5 et 3% [29]. De même, Smith et al. ont déterminé le rapport isotopique $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ avec un biais de l'ordre de 0.5% par rapport à des analyses effectuées par TIMS (Thermal Ionisation Mass Spectroscopy) [30]. Les deux auteurs ont montré que l'analyse isotopique par LIBS est faisable mais sous faible pression pour avoir des raies qui ne sont pas élargies par effet Stark dans le plasma. L'effet Stark est dû au champ électrique local intense provoqué par les électrons libres du plasma, en forte densité à délai court. Il entraîne la levée de dégénérescence et le décalage des niveaux d'énergie des atomes, et se manifeste dans les spectres par un élargissement et un décalage des raies. Cet effet a été corrigé en appliquant une méthode chimiométrique (la PLS : Partial Least squares ou régression aux moindres carrés partiels) à sur l'analyse du taux d'enrichissement d'échantillons d'uranium de terrain et sous pression atmosphérique [31]. De même, Yun et al. ont appliqués la PLS sur des spectres LIBS pour analyser des échantillons de verre fondu au cours de la vitrification [32].

Une analyse isotopique rapide dans l'air et à pression ambiante de bandes moléculaires nommée LAMIS (Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry) a été développée par l'équipe de R. Russo depuis 2011 [33]. Cette technique est performante pour les éléments légers

tels que H, B, C ou O [34]. Par exemple, les rapports $^{10}\text{BO}/^{11}\text{BO}$ ou $^{13}\text{CN}/^{12}\text{CN}$ peuvent être déterminés par LAMIS.

Dans la littérature existent beaucoup d'autres exemples qui illustrent l'intérêt de la LIBS pour l'industrie nucléaire puisque l'analyse élémentaire et isotopique des matières nucléaires est essentielle à la gestion des déchets, au contrôle des processus, et des enceintes de confinement [19, 28, 35-38].

I.3.4. Limitations

Comme toute technique analytique, la LIBS est sujette à des limitations. Une limitation actuelle réside dans la robustesse de l'instrumentation. Les lasers, les spectromètres et les détecteurs utilisés aujourd'hui pour mettre au point un système LIBS sont bien adaptés aux conditions de laboratoire bien contrôlées. Cependant, en environnement nucléaire irradiant, la proximité de la sonde et des échantillons pose la question de la tenue des optiques (fibres et autres composants) au rayonnement, et celle de la maintenance de la tête optique en cas de présence de poussières, de projections liquides, d'atmosphère corrosive, etc. A cela s'ajoute les contraintes liées à la composition des échantillons, d'autant plus que dans le secteur nucléaire les matrices à analyser sont très complexes (combustibles, déchets...) et qu'il n'est pas toujours possible de disposer d'échantillons étalons.

Par ailleurs, les mécanismes d'ablation laser et de formation du plasma sont très complexes, non linéaires et couplés. Les variations de ces mécanismes en fonction des paramètres instrumentaux et physiques affectent les signaux d'émission, compromettant ainsi l'analyse quantitative et l'identification des matériaux. La conception d'un analyseur LIBS optimisé pour une application nécessite donc une étude paramétrique spécifique.

En résumé, la LIBS présente des avantages majeurs pour l'analyse en ligne en milieu nucléaire mais ce n'est cependant pas sans défi. Les enjeux pour la quantification et la robustesse de l'instrumentation sont les plus importants [13].

I.4. Les enjeux actuels de l'analyse quantitative en ligne par LIBS

L'analyse quantitative d'un échantillon consiste à mesurer sa concentration en un élément d'intérêt. Cette concentration est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage construite à partir de signaux d'émission d'un élément présent à différents niveaux de concentrations dans des échantillons étalons. Dans un plasma LIBS, la population des atomes et des ions sur les différents états excités suit la statistique de Boltzmann si l'hypothèse de l'équilibre

thermodynamique local (ETL) est vérifiée, l'ETL ne pouvant être réalisé qu'en régime où les processus collisionnels dans le plasma sont prépondérants par rapport aux processus radiatifs. Ceci est vérifié si le plasma est localement homogène, avec une température localement uniforme, une densité électronique suffisamment importante, et dont l'émission est mesurée dans une fenêtre temporelle courte par rapport au temps caractéristique d'émission du plasma. En appliquant la loi de Boltzmann, la relation entre le signal LIBS et la concentration est donnée par l'équation suivante :

$$I_{ij} = f(\lambda) \times \frac{hc}{\lambda} \times C \times N_0 \times g_i \times \frac{A_{ij}}{U(T)} \times e^{\frac{-E_i}{KT}}$$

où I_{ij} représente le nombre de photons collectés par unité de temps, $f(\lambda_{ij})$ est un facteur prenant en compte l'efficacité spatiale et spectrale du système de collection à la longueur d'onde λ_{ij} de la raie considérée, h la constante de Planck (en J.s), c la vitesse de la lumière dans le vide (en m.s⁻¹), C représente la concentration atomique de l'espèce dans le plasma, N_0 est le nombre total d'atomes dans le plasma, g_i le poids statistique du niveau d'énergie de départ i de la raie d'émission, A_{ij} la probabilité de transition de la raie considérée (en s⁻¹), E_i est l'énergie du niveau supérieur i de la transition (en J), K est la constante de Boltzmann (en J.K⁻¹), T est la température du plasma (en K) et finalement $U(T)$ la fonction de partition de l'espèce.

Par cette relation, nous remarquons que le signal LIBS dépend de la concentration, de la température et de la masse ablatée (I dépend de $C \times N_0$ donc de la quantité d'atomes présents dans le plasma). L'intensité mesurée est celle d'une raie émise par un atome ou un ion. En général nous prenons l'intensité d'une raie neutre, qui ne représente donc qu'une partie de la population de l'espèce. Or le ratio des populations des espèces ioniques successives est donné par la loi de Saha-Boltzmann.

$$ne \frac{n_{II}}{n_I} = \frac{(2\pi me kT)^{3/2}}{h^3} \times \frac{U^{II}(T)}{U^I(T)} e^{\left[-\frac{E_{ion}}{KT}\right]}$$

avec ne la densité électronique du plasma, n_I et n_{II} les densités des espèces atomique et une fois ionisée, E_{ion} le potentiel d'ionisation de l'espèce considérée, m_e la masse de l'électron, $U(T)$ la fonction de partition et h la constante de Planck. Donc par cette équation nous pouvons déduire que le rapport entre la concentration des ions et des neutres et par suite l'intensité de la raie dépendent de la densité électronique. Nous pouvons déduire que ce rapport dépend du temps et varie d'une matrice à une autre parce qu'il dépend de la densité du plasma.

En d'autres termes, le signal LIBS dépend de l'ablation laser et de la formation du plasma. Ces deux phénomènes dépendent de manière complexe des paramètres expérimentaux, mais aussi du temps puisque le plasma est un objet hors équilibre et transitoire. Ils sont fortement couplés, et de manière non linéaire rendant ainsi la tâche difficile pour l'optimisation de l'analyse quantitative.

I.4.1. L'optimisation des paramètres expérimentaux

Comme toute technique d'analyse, la LIBS est fortement multiparamétrique. La masse ablatée et les caractéristiques du plasma sont fortement dépendantes des paramètres opérationnels, y compris les paramètres du laser, des conditions de focalisation, mais également des propriétés chimiques et physiques de l'échantillon et des caractéristiques de l'atmosphère environnante (pression, composition...). Dans ce qui suit nous détaillons l'effet de ces paramètres [39].

I.4.1.1. Paramètres du laser

Les propriétés du laser influencent fortement la mesure puisque l'impulsion laser atomise et excite à la fois l'échantillon.

En régime d'énergie modérée, le signal LIBS est proportionnel à **l'énergie de l'impulsion laser**. L'augmentation de l'énergie par impulsion entraîne une augmentation de la quantité de matière vaporisée, du volume du plasma et de la température et donc du signal LIBS. Le plasma mettra ainsi plus de temps à se refroidir et à disparaître [40].

La longueur d'onde du laser affecte également le processus de formation du plasma et l'ablation laser. La température a tendance à augmenter avec la longueur d'onde, probablement en raison de l'augmentation de l'absorption par Bremsstrahlung inverse (le Bremsstrahlung inverse est l'absorption des photons incidents par les électrons libres lorsque ceux-ci entrent en collision avec un atome ou un ion). Les électrons gagnent ainsi l'énergie amenée par les photons sous forme d'énergie cinétique [41, 42]. Tandis que la quantité de matière ablatée augmente lorsque la longueur d'onde du laser diminue [43].

L'interaction laser-plasma et l'ablation du matériau sont conditionnées aussi par **la durée d'impulsion** laser, typiquement 10 ns pour la très grande majorité des cas, mais qui peut être plus courte (jusqu'au régime femtoseconde) ou plus longue (microseconde) pour certaines applications plus marginales [44, 45].

I.4.1.2. Conditions environnementales

L'ablation et l'émission du plasma sont conditionnées par l'environnement de l'échantillon. Citons en particulier les effets de la **pression** et de la **nature du gaz ambiant**.

La densité électronique augmente avec l'augmentation de la pression mais le rapport signal/fond et la résolution des raies d'émission se dégradent. Ceci est dû au fait qu'à faible pression, le plasma est moins confiné, et son volume est plus élevé. Ce qui a pour conséquence aussi une diminution du phénomène d'écrantage causé par l'absorption de l'énergie du laser par Bremsstrahlung inverse ce qui permet d'augmenter le taux d'ablation [46, 47].

L'atmosphère gazeuse ambiante influe sur les propriétés et la dynamique du plasma induit par laser, ainsi que sur la transmission du rayonnement généré le long du trajet du faisceau vers le spectromètre. Des études ont montré que la masse ablatée augmente également avec la densité du gaz ambiant. L'interaction plasma-échantillon augmente avec la densité du gaz ambiant puisque l'expansion du plasma est limitée par la densité du gaz, ce qui aboutit à une augmentation de la densité et de la température du plasma au voisinage de la surface de l'échantillon [39].

En outre, les espèces chimiques de l'échantillon peuvent réagir avec le gaz ambiant et former des composés stables, tels que des oxydes qui ont par ailleurs été observés pour des expansions dans l'air [48].

I.4.1.3. Les paramètres de focalisation

Le choix des paramètres de focalisation (**diamètre du faisceau sur la lentille, distance focale et distance entre la lentille de focalisation et la surface de la cible** (Lens-To-Sample Distance ou LTSD en anglais)) est aussi important car il détermine les conditions d'ablation. Ces paramètres sont représentés dans la figure ci-dessous.

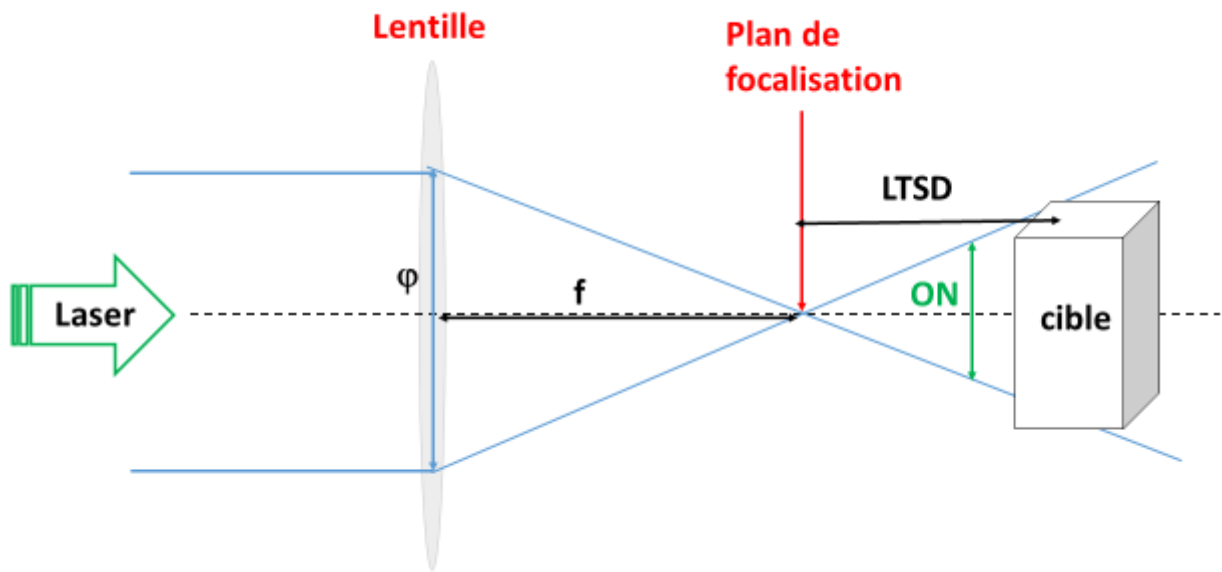


Figure I. 3 focalisation d'un faisceau laser par une lentille convergente

Quand le diamètre du faisceau sur la lentille augmente, la fluence au plan focal (densité d'énergie par unité de surface) augmente. Cependant, la focalisation avec un faisceau de grand diamètre conduit à un plasma ayant un volume plus petit et il se refroidit plus vite qu'en cas d'un faisceau de petit diamètre. Il faut donc trouver un compromis entre de bonnes conditions d'ablation de sorte que le signal soit suffisamment élevé et de bonnes conditions analytiques de telle sorte que l'émission du plasma dure assez longtemps.

De même, un compromis doit être trouvé pour choisir la focale de la lentille. Une courte focale est préférable pour produire un plasma très localisé pour une mesure résolue spatialement. Tandis qu'une longue focale produit un volume plus grand et elle est habituellement utilisée quand la lentille ne peut être positionnée à proximité immédiate de l'échantillon [49].

La distance lentille-surface (LTSD) est un paramètre dont l'influence sur les mesures LIBS a été étudiée par plusieurs auteurs.

Lorsque la surface de l'échantillon se trouve dans le plan focal de la lentille de focalisation, le diamètre du faisceau sur la cible est minimal. Au fur et à mesure que la surface s'éloigne du plan focal, le diamètre du faisceau sur la cible augmente.

Le faisceau peut donc être focalisé avant la surface de l'échantillon (c'est-à-dire dans l'air), à la surface ou dans l'échantillon. Deux paramètres sont évalués : le signal de la raie d'émission

d'intérêt et sa répétabilité. Il a été constaté que lorsque la position du point focal était au-dessus de la surface, le claquage de l'air peut avoir lieu, conduisant à une mauvaise répétabilité tir-à-tir [50]. Aguilera et al [51] et Novotny et al [52] ont montré que le signal est plus élevé en focalisant dans l'échantillon. A l'inverse, d'autres travaux montrent que le maximum de signal peut être trouvé en focalisant le laser à la surface [40, 53].

Dans ce paragraphe nous avons décrit l'influence des paramètres instrumentaux de focalisation sur l'efficacité d'ablation, le signal et les paramètres du plasma. En outre, il existe des paramètres physiques qui dépendent de la variation des paramètres instrumentaux. Nous citons l'ouverture numérique, le diamètre du faisceau sur la cible et l'éclairement.

L'ouverture numérique (ON) est l'angle sous lequel est vu le système optique de focalisation depuis le plasma. $ON = \varphi/2f$ avec φ : diamètre du faisceau sur la lentille et f la distance focale. L'ouverture numérique augmente avec φ et diminue quand la distance focale augmente. Elle est localement nulle au plan focal (LTSD=0) en raison de la théorie de la propagation des faisceaux gaussiens.

Le diamètre du faisceau sur la cible est obtenu par l'équation suivante : $2\omega = 2\omega_0 \sqrt{1 + (\frac{z}{z_0})^2}$ avec $z_0 = \pi(\omega_0)^2/M^2\lambda$ la distance de Rayleigh et $\omega_0 = M^2\lambda/\pi\theta_0$ le diamètre du faisceau dans le plan focal, M^2 le paramètre intrinsèque du laser qui qualifie la qualité du faisceau, λ la longueur d'onde (cf. Figure I.4). Finalement nous obtenons :

$$\omega = [2M^2\lambda f / \pi\varphi \sqrt{1 + (\frac{LTSD \cdot \pi \cdot \varphi^2}{M^2 \lambda^4 f^2})^2}]$$

Donc ω est proportionnelle à la LTSD. Quand le faisceau est focalisé à la surface donc LTSD=0, ω est proportionnelle à la distance focale (f) mais inversement proportionnelle au diamètre du faisceau sur la lentille (φ).

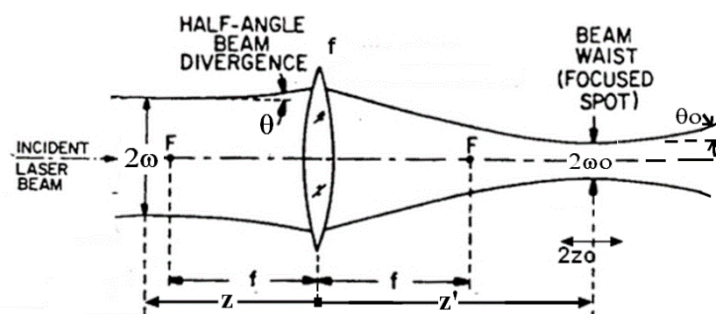


Figure I. 4 Représentation de l'ouverture numérique et du diamètre du spot en fonction des paramètres de focalisation

L'éclairement (I) est la densité surfacique de puissance mesurée en $W.cm^{-2}$. L'éclairement est calculé par l'équation suivante : $I=E/\tau.S$

E est l'énergie d'impulsion mesurée en Joules (J). τ est la durée d'impulsion. Et S est la surface éclairée sur la cible ($S= \pi\omega^2$).

L'éclairement augmente avec l'énergie, diminue avec la distance focale, et augmente avec le diamètre du faisceau sur la lentille.

I.4.1.5. Paramètres temporels de la mesure

Le temps entre le tir laser et le début de l'acquisition (**délai**) et le temps d'intégration du signal sur le détecteur (**porte**) font partie du protocole d'optimisation du signal (figure I.5). Le spectre de raies en LIBS est accompagné d'un continuum intense dû au Bremsstrahlung aux premiers instants. En LIBS, le rapport signal/bruit de la raie d'émission d'intérêt est un critère d'optimalité des paramètres temporels. Ce rapport varie en fonction des raies d'émission. En outre, le signal est plus intense quand la porte est plus large mais l'intensité lumineuse diminue en fonction du temps et devient faible par rapport au bruit si on augmente beaucoup le temps d'acquisition.

Etant donné que l'intensité du continuum décroît plus vite que celle du signal, le délai doit être ajusté, pour obtenir la meilleure valeur de rapport signal/bruit. Néanmoins, il ne faut pas trop décaler la détection sous peine de perdre complètement le signal puisque le plasma a une durée de vie limitée.

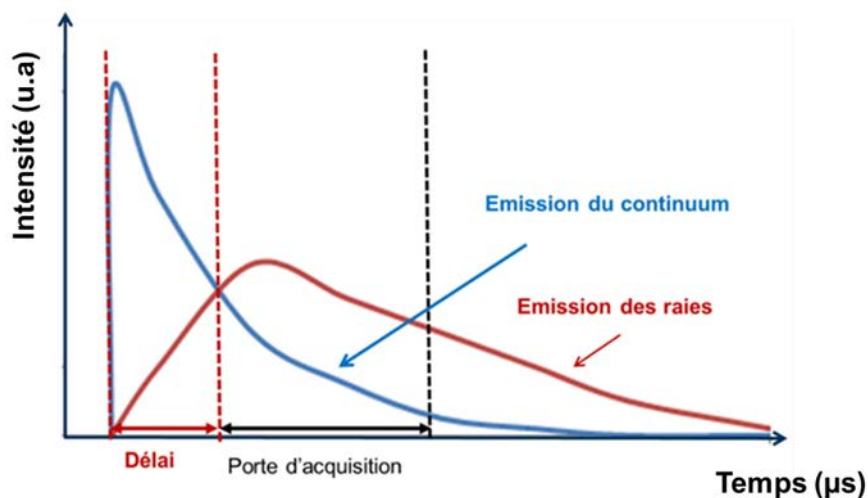


Figure I. 5 Evolution temporelle de l'émission du plasma comprenant d'une part celle du continuum (bleu) et celle des atomes (rouge).

I.4.2. Les méthodologies de quantification

L'analyse quantitative consiste à choisir une raie de l'élément d'intérêt, ensuite à optimiser les paramètres temporels de la détection en maximisant le rapport signal sur bruit (RSB) de la raie choisie, et enfin à réaliser les mesures pour différents échantillons étalons.

I.4.2.1. Limitations pour l'analyse quantitative.

La démarche habituelle de l'analyse quantitative consistant à étalonner la mesure à partir d'échantillons connus et mesurés dans des conditions représentatives, s'applique difficilement dans le cas de l'analyse en ligne en milieu nucléaire. En effet, les matrices visées sont souvent très complexes du point de vue physico-chimique, et l'on dispose rarement d'échantillons étalons pour ce type de matériaux.

Ceci se traduit par trois phénomènes essentiels qui compliquent l'analyse quantitative :

- Les interférences spectrales.
- L'auto-absorption des raies.
- Les effets de matrice.

I.4.2.1.1. Les interférences spectrales

Les interférences spectrales sont observées lorsque la longueur d'onde d'émission d'un élément présent dans l'échantillon coïncide avec celle de l'élément à analyser. Dans certains cas, la présence d'interférence entre deux raies d'émission peut générer des erreurs dans l'analyse. La présence d'interférences génère un fond non nul détectable sur la droite d'étalonnage qui ne passe pas par 0. Ceci aboutit à un bruit de fond plus élevé pour la raie de l'analyte donc une limite de détection plus grande et des performances analytiques non satisfaisantes. La figure I.6 donne un exemple d'interférence de la raie du cuivre avec une raie de manganèse dans un échantillon de fer.

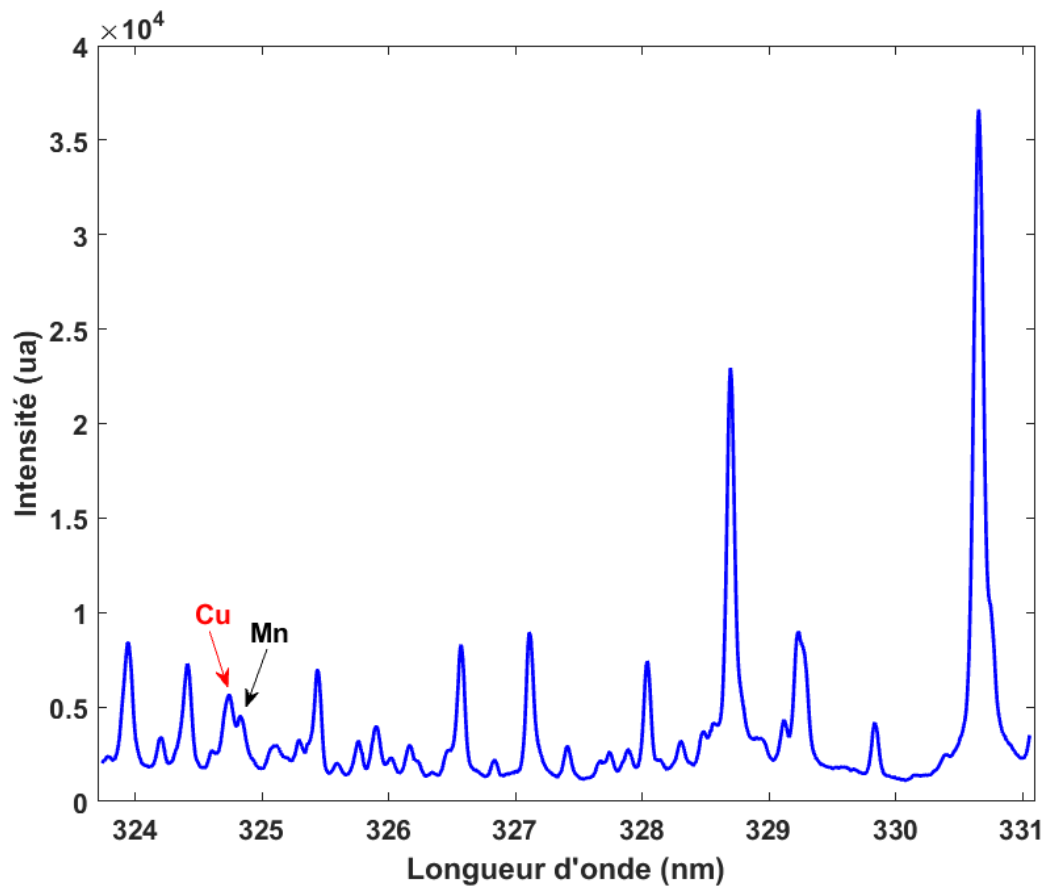


Figure I. 6 Interférence entre une raie de cuivre et une raie de manganèse dans un échantillon de fer.

I.4.2.1.2. L'auto-absorption

Lorsque la concentration d'un élément est importante dans le plasma, il se produit pour les raies les plus sensibles le phénomène d'auto-absorption qui correspond à la réabsorption des photons émis par les atomes excités dans la zone chaude du plasma par les atomes froids situés en périphérie du plasma. Ce phénomène appliqué à la LIBS est plus détaillé dans les travaux d'Hermann [54]. L'auto-absorption touche préférentiellement les raies d'émission résonantes retombant sur le niveau fondamental qui sont en général les plus intenses dans le spectre d'émission. Cela induit une distorsion ainsi qu'un élargissement de la raie d'émission, et l'intensité de la raie que l'on mesure est alors sous-estimée. L'auto-absorption de la raie d'émission peut même conduire à un creusement au centre de la raie, lié à ce que la largeur d'absorption est plus faible que la largeur d'émission en raison de l'effet Stark plus marqué au centre du plasma.

Analytiquement l'auto-absorption implique que les droites d'étalonnage deviennent des courbes d'étalonnage car elles subissent un infléchissement vers les hautes concentrations. Il y a alors une perte importante de précision de mesure pour ces concentrations.

Pour éviter ce problème et s'il n'est pas possible de choisir une autre raie spectrale non auto-absorbée, il est possible d'utiliser l'intensité du pied de la raie qui n'est pas ou presque pas impacté par l'auto-absorption [55].

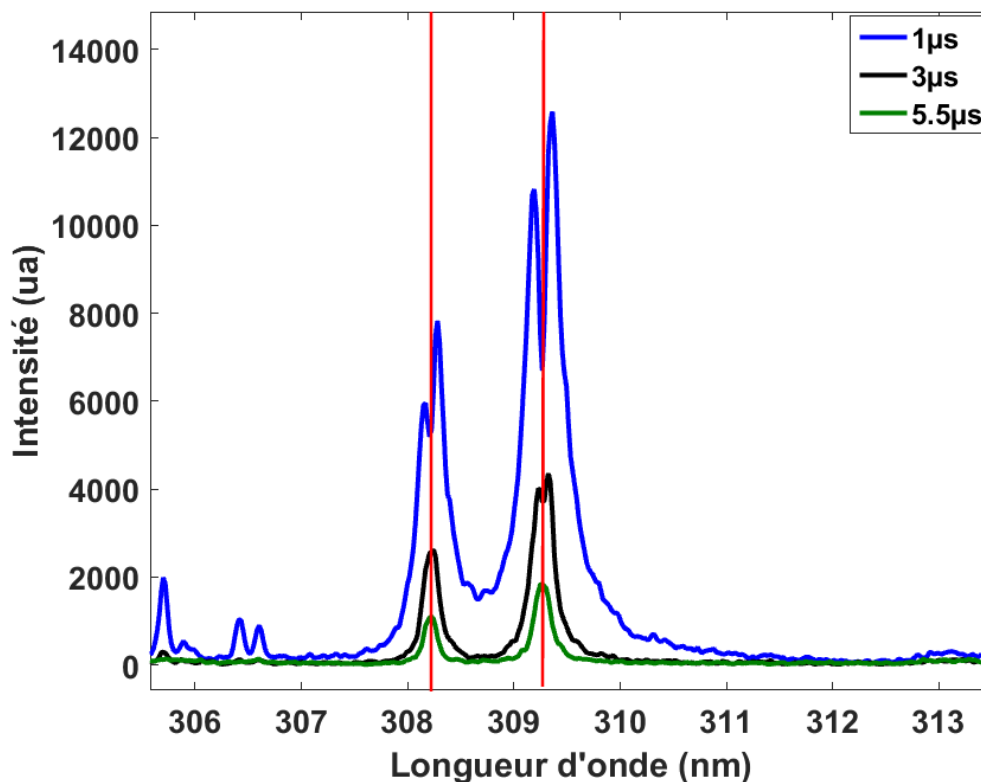


Figure I. 7: Exemple d'effet d'auto-absorption sur un échantillon d'aluminium à 3 délais différents.

I.4.2.1.3. Les effets de matrice

La spectroscopie LIBS, ainsi que les autres techniques spectroscopiques d'analyse, souffre d'effets de matrice. On appelle « effet de matrice », les variations du signal d'émission d'un constituant présent à la même concentration dans deux échantillons de matrices différentes. Dans le cas de LIBS, cette différence peut être attribuée à des différences dans l'interaction de l'échantillon avec l'impulsion laser, ce qui entraîne des changements d'efficacité d'ablation, ou elle peut être due à une variation des paramètres physiques du plasma, notamment aux variations de la température et de la densité électronique, ou une combinaison des deux [56].

Ces effets de matrice peuvent fortement affecter les courbes d'étalonnage et donc les performances analytiques de la technique. Ces effets sont déterminés à partir de la pente de la droite d'étalonnage comme c'est illustré dans la figure I.8 où l'auteur dose des concentrations de cuivre pour 4 matériaux différents et il obtient 4 droites avec 4 pentes différentes. Il est cependant possible de corriger au moins en partie ces effets grâce à différentes méthodes de normalisation.

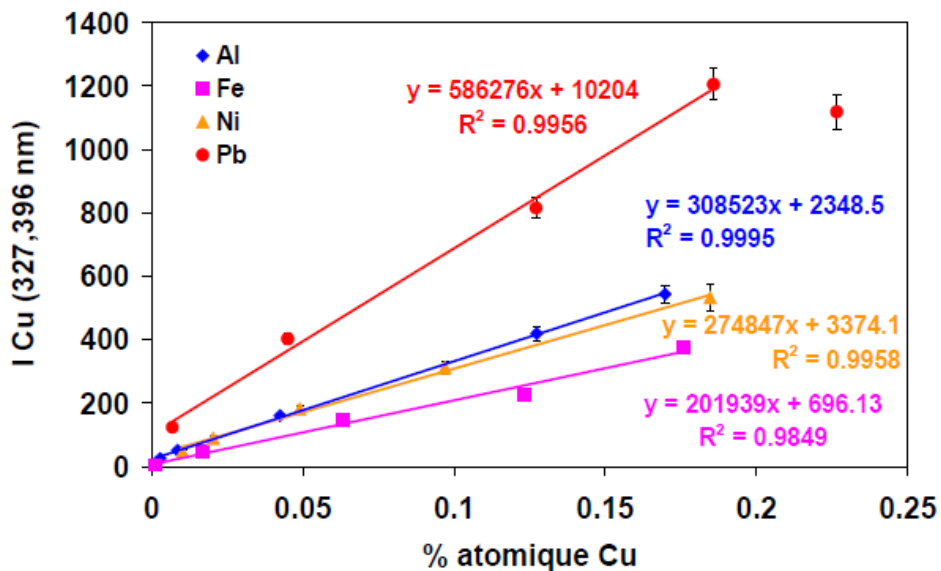


Figure I. 8 Droites d'étalonnage du cuivre dans 4 matrices différentes (thèse de Romain Bruder [57]).

I.4.3. Normalisation

La normalisation du signal d'émission de la raie d'intérêt a été proposée afin de s'affranchir de nombreuses sources de fluctuations (dus à l'ablation et aux variations des conditions expérimentales) déjà cités dans les paragraphes précédents et de fiabiliser l'approche quantitative par LIBS. En outre, les changements de la matrice affectent l'émission et la température du plasma ce qui a une forte influence sur la précision des mesures. On comprend donc que les trois paramètres de normalisation les plus importantes sont la masse ablatée, la température du plasma, et la densité électronique. Différentes normalisations ont été proposées et seront décrites dans les paragraphes suivants.

I.4.3.1. Normalisation par la masse ablatée.

L'approche la plus générale de la normalisation, cependant, reste de faire le rapport entre l'intensité de la raie spectrale de l'analyte et celle d'un élément approprié qualifié d'étalon interne lorsqu'il est présent dans l'échantillon [58, 59].

Barnett et al ont identifié des critères pour la sélection des paires de raies. Ces critères affirment que l'analyte et l'étalon interne doivent avoir :

- des taux de vaporisation similaires ;
- des énergies d'ionisation comparables ;
- des poids atomiques similaires.

Les raies spectrales choisies pour le rapport devraient :

- avoir les mêmes énergies d'excitation ;
- être exemptes d'auto-absorption
- avoir une intensité similaire.

Nous remarquons que la normalisation par rapport à une raie de référence nécessite non seulement un choix judicieux de la raie d'émission mais aussi de l'élément, ce qui en fait une méthode plutôt complexe. En outre, l'étalonnage interne par une raie de la matrice revient à compenser les fluctuations de masse ablatée mais il ne corrige pas les fluctuations de la température. Par exemple, une amélioration de la droite d'étalonnage a été obtenue par l'équipe de Labutin, en normalisant la raie d'émission du chlore à 837.59 nm par une raie de magnésium [60]

Un autre type de normalisation est la normalisation par le signal acoustique L'intensité du signal acoustique généré par l'onde de choc lors de l'expansion du plasma est corrélée au volume ablaté [61, 62]. Zorov et al ont pu corriger l'effet de matrice sur la concentration de lithium contenu dans deux types d'alliages d'aluminium différents en normalisant par le signal acoustique [63].

I.4.3.2. La normalisation par la température du plasma

La température du plasma est calculée en appliquant la loi de Boltzmann (cf section I.4) [64].

La loi de Boltzmann dans ce cas peut s'écrire sous la forme : $y=ax+b$ où

$$y = \ln(I_{ki}/gA),$$

$$a = -1/(kT),$$

$$x = E_{ij}$$

$$b = \ln(CN_0F(\lambda)/Z(T)).$$

La température est alors égale à : $T = -1/ka$ où « a » est la pente de la droite. Le nombre d'atomes N_0 est calculé en normalisant à 1 la somme de concentrations de toutes les espèces présentes dans le plasma.

$$\sum_i C_i = \frac{1}{N_0} \times \sum_i Z_i(T) \times e^{b_i}$$

Après avoir calculé N_0 , la concentration de chaque espèce du plasma peut être calculée à partir de l'ordonnée à l'origine [65]. Cependant cette technique est limitée puisqu'elle exige l'identification de chaque espèce présente dans le plasma.

Un autre type de normalisation par la température du plasma est la normalisation par le continuum. L'intensité du continuum dépend de la matrice et elle est corrélée à la température du plasma et à la masse ablatée. Cette méthode consiste à normaliser le signal de la raie par le signal du fond continu dans une zone spectrale sans présence de raies d'émission mais près de la raie d'émission d'intérêt, ce qui peut être difficile dans des échantillons complexes [66-68]. Par exemple, Maury et al ont utilisé cette normalisation pour corriger l'effet de la variation de la pression du four de sodium sur l'intensité de l'indium. Mais cette méthode n'a pas donné de résultat satisfaisant avec le plomb à cause de l'interférence d'une raie de sodium induisant des fluctuations supplémentaires [68].

I.4.3.3. Calibration-Free LIBS (CF-LIBS)

La procédure dite Calibration-Free LIBS (CF-LIBS) détermine la concentration des éléments à l'aide d'une modélisation physique de l'émission de plasma, ne nécessitant pas de courbes d'étalonnage ni d'échantillons de référence [69]. Par conséquent, la CF-LIBS est plus adaptée à l'analyse en ligne, in situ ou en milieu hostile et sur des échantillons pour lesquels on ne dispose pas toujours d'étalons représentatifs. Le calcul de la température du plasma est un point crucial de la procédure. Les équations de Boltzmann et de Saha-Boltzmann sont utilisées pour le calcul de la température à partir de l'intensité de différentes raies mesurées dans le spectre [70, 71]. Cette normalisation est rigoureuse parce qu'elle tient compte des variations de l'ablation et de la température du plasma.

Ce modèle physique est basé sur des hypothèses spécifiques : conditions de l'équilibre thermodynamique local satisfaites, plasma mince et homogène, et ablation stœchiométrique.

I.4.3.4. Discussion

Dans de nombreux cas, il s'avère que la correction par la masse ablatée (ou par une méthode équivalente) est suffisante pour un type de matériau donné (par exemples des alliages d'aluminium) mais pas entre différents matériaux [57, 72]. Ceci peut être dû à la variation de la température et de la densité électroniques du plasma d'un matériau à l'autre. La correction des effets de matrice revient donc à se placer dans des conditions de plasma équivalentes. C'est pourquoi normaliser le signal par la température est complémentaire de la normalisation par la masse ablatée. Cependant, le calcul de la température est soumis à plusieurs limitations dont :

- L'imprécision dans les paramètres spectroscopiques utilisés pour les calculs (les coefficients d'élargissement Stark, les coefficients de transition et les fonctions de partition).
- L'inhomogénéité spatiale et temporelle du plasma et la non vérification de l'équilibre thermodynamique local (ETL) quand on mesure le signal sur l'ensemble du plasma pour l'intégrer totalement. Ceci engendre une erreur sur le calcul de la température.

Une alternative permettant de se ramener à des conditions de plasma similaires serait de jouer sur la dimension temporelle du signal LIBS. Cet aspect est généralement occulté dans la littérature analytique sur la LIBS, dans laquelle le délai d'acquisition du signal par rapport au tir laser, et la porte d'intégration, sont fixés. Cependant, la cinétique de décroissance de l'émission du plasma dépend de la matrice, car elle dépend des conditions initiales du plasma juste après le tir laser, conditions qui dépendent elles-mêmes des propriétés physiques des matériaux, notamment l'efficacité d'absorption à la longueur d'onde du laser, les températures de fusion et de vaporisation, le potentiel d'ionisation, etc. On peut donc penser que cette cinétique est porteuse d'information sur la matrice et pourrait donc être exploitée en complément des spectres afin de diagnostiquer et maîtriser les effets de matrice.

L'exploitation simultanée des dimensions spectrale et temporelle du signal LIBS suppose de devoir traiter une grande quantité de données expérimentales. Pour ce faire, les méthodes d'analyse multivariée sont des outils très puissants ayant fait leurs preuves dans d'autres domaines de la spectroscopie. Leur intérêt pour répondre à notre problématique est développé dans la section suivante.

I.5. L'apport des méthodes multivariées

I.5.1. Intérêt de la chimiométrie pour l'analyse en ligne

Le terme chimiométrie vient de l'anglais «chemometrics », jeune discipline associant initialement l'analyse des données et la chimie analytique. La chimiométrie est la discipline de la chimie qui utilise des méthodes mathématiques, statistiques et d'autres employant une logique formelle pour planifier ou sélectionner des expériences et des procédures de mesures optimales et pour extraire le maximum d'informations pertinentes [73]. Elle inclut les domaines de la modélisation mathématique (analyse de données multivariées) et les plans d'expériences. Aussi, on l'appelle souvent «Analyse multivariable » ou multivariée. Elle est basée sur la construction, puis l'exploitation d'un modèle de comportement à l'aide d'outils statistiques. Différents domaines sont impliqués : la chimie, la physique, les sciences de la vie, l'agro-alimentaire, ... Les méthodes employées ont plusieurs objectifs parmi lesquels nous citons : la planification et l'optimisation des expériences, l'amélioration de la qualité des données, l'identification et la quantification de composés, la classification des échantillons, la modélisation, etc. Dans ce travail, nous nous intéressons à deux objectifs principaux : la planification et l'optimisation des expériences grâce à la méthodologie des plans d'expériences, ainsi que la quantification au moyen de méthodes multivariées.

Les plans d'expériences constituent une méthodologie complète de planification d'expériences afin d'acquérir de nouvelles connaissances qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Les plans d'expériences permettent de répondre rapidement avec un nombre d'expériences limité à des questions sur la dépendance d'une ou plusieurs variables d'entrée du système sur des variables de sortie, les réponses [74]. La construction d'un plan d'expériences consiste à extraire du domaine expérimental un nombre suffisant d'expériences qui traduit des combinaisons particulières entre facteurs influant contrôlés afin d'estimer avec une incertitude minimale un modèle reliant ces facteurs aux réponses. La méthode des plans d'expérience peut être utilisée pour deux objectifs.

Le premier objectif correspond aux études dites de criblage ou « screening ». Ces techniques permettent statistiquement de déterminer parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui influent de manière significative sur la réponse. Elles permettent aussi d'identifier des interactions entre facteurs. Il s'agit en quelque sorte d'une première étape de simplification du problème. Le second type de plan concerne l'optimisation.

Cette approche reprend les variations de la réponse calculée en fonction des facteurs et interactions jugés influents. Nous allons alors répondre aux questions : comment varie la

réponse ? Puis-je trouver un optimum ? Avant de développer la méthodologie des plans d'expérience mise en œuvre dans cette thèse, il est intéressant d'en présenter un bref historique. La méthodologie des surfaces de réponses (RSM pour response surface modeling) a été fréquemment utilisée afin de développer des méthodes optimales ainsi que de répondre à divers problèmes rencontrés en analyse en ligne. A titre d'exemples, nous citons : l'optimisation d'un système d'injection de flux de micro-ondes en ligne pour la détermination du ruthénium dans un minerai raffiné [75]. En outre, un plan composite centré a été utilisé pour déterminer l'efficacité des déchets de minerai de fer comme adsorbants de sulfates dans les eaux souterraines contaminées. Les principaux paramètres tels que le pH, le temps de contact, la concentration en sulfates initiale et la quantité d'adsorbant ont été optimisés in situ pour une élimination maximale des sulfates [76]. Un plan de Doehlert faisant varier trois facteurs (le pH, le temps de centrifugation et la concentration du tampon) a été appliqué à la détermination de l'uranium en laboratoire dans des échantillons d'eau superficielle prélevés dans une mine d'uranium au Brésil [77].

Les méthodes multivariées sont utilisées aussi pour extraire des informations à partir de données et elles sont divisées en plusieurs catégories selon l'objectif visé [78]. Il existe une grande gamme de méthodes d'analyse multivariée dont les techniques exploratoires, les méthodes de classification supervisées linéaires et non linéaires ainsi que les techniques de classification non supervisées et les méthodes de régression ou d'analyse quantitative. Ces méthodes seront détaillées dans les paragraphes suivants. Dans le contexte de l'analyse en ligne, nous pouvons citer le couplage de la Résolution Multivariée de Courbes par Moindres Carrés Alternés (MCR-ALS) avec des spectres UV pour surveiller en ligne la dissolution d'une préparation pharmaceutique contenant deux principes actifs, en traçant leur courbe de dissolution en fonction du temps [79]. Différents algorithmes de régression par moindres carrés (PLS) ont été utilisés sur des spectres de proche infrarouge afin d'obtenir un modèle de régression pour le suivi du processus d'extraction en ligne d'une drogue, la SOSF (Fu-fang Shuanghua oral solution) [80]. La surveillance en temps réel et en ligne du processus de torréfaction de café a été réalisée avec la spectroscopie proche infrarouge (NIRS) en utilisant une sonde. Les données spectrales ont été analysées avec des outils chimiométriques (PCA : analyse en composantes principales) et les profils d'acidité ont été estimés directement à partir des spectres, révélant un accord avec les valeurs obtenues avec la méthode d'analyse de référence [81]. Yoo propose un algorithme ICA (analyse en composantes indépendantes) multivoies pour la surveillance en ligne des processus de traitement par lots de la pénicilline

[82]. Beaucoup d'autres exemples montrent l'application de la chimiométrie pour l'analyse en ligne [83-86].

I.5.2. Optimisation de la mesure LIBS par plans d'expériences

En LIBS, l'optimisation de la mesure est habituellement effectuée par des études paramétriques [87-90], ce qui nécessite une grande quantité d'expériences et de temps. En outre, les interactions entre les facteurs sont rarement évaluées. Par conséquent, les paramètres d'ablation laser (par exemple l'énergie d'impulsion, la distance lentille-échantillon) et ceux de détection du signal (par exemple le délai, la porte, le choix de la raie) sont fréquemment séquentiellement optimisés (dans un ordre quelconque) [91-94], tandis qu'il est clair que différentes conditions d'ablation conduisent à un changement dans les propriétés du plasma, par conséquent, dans les paramètres de détection optimaux [95]. En d'autres termes, les deux ensembles de paramètres ne sont pas indépendants.

En revanche, peu de choses ont été rapportées sur l'utilisation des plans d'expériences pour optimiser les mesures LIBS, la majorité des exemples est présentée dans le tableau I.1.

Tableau I. 1 Exemples d'application des plans d'expériences en LIBS

Objectif	Facteurs	Réponses	Type de plan	Résultats	Références
Détermination et quantification des métaux nobles dans des alliages de bijouterie	-Energie d'impulsion -Nombre de tirs laser -Nombre de cratères par mesure	-Intensité du signal. - reproductibilité - rapport signal sur bruit de l'Au, Cu et Ag	Plan factoriel de 2^3	Seule l'énergie d'impulsion avait un effet significatif sur les réponses.	[96]
Optimiser la conception de l'instrument ChemCam	- longueur d'onde du laser -Energie d'impulsion -Délai et porte -Angle d'incidence sur la cible -Pression	Intensité du signal	Plan deDoehlert	Une interaction claire entre différents facteurs a été démontrée	[97]
Optimiser l'analyse du silicium monocristallin à pression atmosphérique et sous vide	-Gain du détecteur -Largeur de la fente du spectromètre -Position de la lentille de focalisation -Délai et porte - Pression ambiante	-Largeur de la raie -Facteur de qualité du signal (QF)	Surface de réponse en utilisant un plan factoriel complet	Sous air, QF est maximal quand on focalise à l'intérieur de l'échantillon, pour la largeur de fente et la porte les plus grandes. QF passe par un optimum pour un délai intermédiaire sous air et sous vide. Sous vide, QF est supérieur à celui sous air, il diminue quand la largeur de la fente augmente	[98]
Maximiser l'intensité du signal pour les éléments toxiques se trouvant dans les jouets	-Nombre de tirs laser -Energie d'impulsion -Délai et porte	Intensité du signal	Plan de Doehlert	L'intensité est maximale pour le nombre de tirs et la porte les plus grands, le délai le plus court et pour une énergie intermédiaire	[99]

Objectif	Facteurs	Réponses	Type de plan	Résultats	Références
Optimisation du signal LIBS pour différents éléments présents dans des échantillons de sol	-Energie d'impulsion, - Délai et porte	Rapport signal sur bruit de 7 éléments présents dans le sol	Plan factoriel de 2^3	L'effet des facteurs et de leurs interactions n'est pas le même pour les différents éléments, du fait des propriétés spectroscopiques des raies utilisées ainsi que du comportement différent des éléments à l'intérieur de la matrice.	[100]
Maximiser simultanément le signal LIBS de dix éléments mesurés dans des échantillons de plantes.	- Délai et porte - Nombre de tirs laser - Gain du détecteur	Intensité du signal	Plan de Doehlert	Les conditions optimales dépendent des propriétés de l'échantillon et de la raie d'émission	[101]
Améliorer le procédé de revêtement de comprimés	-Quantité de matière utilisée pour le revêtement -Taux de pulvérisation, -Vitesse de rotation panoramique -Température de pulvérisation	Ecart type relatif : RSD (Indice de variabilité du revêtement)	Plan de surface de réponses	La RSD diminue avec l'augmentation de la quantité du revêtement mais augmente avec l'augmentation de la vitesse. La température et le taux de pulvérisation n'ont pas d'effet. <i>Cette application a abouti à une compréhension de processus et à la réduction de la variabilité de revêtement par plus de la moitié</i>	[102]
Caractérisation de couches de zinc dans l'acier galvanisé	-Energie d'impulsion, -Rayon du spot sur la surface de la cible -Epaisseur du revêtement.	résolution en profondeur	Plan de Taguchi	L'épaisseur du revêtement est le facteur le plus influent.	[103]

Objectif	Facteurs	Réponses	Type de plan	Résultats	Références
Optimiser l'identification de l'écoulement des particules de charbon.	-Energie d'impulsion, - Délai et porte	Rapport signal sur fond de l'aluminium	Plan orthogonal	Le meilleur rapport signal sur fond a été trouvé pour une énergie minimale et un court délai. La porte n'a pas un grand effet.	[104]
Déterminer la concentration de TiO ₂ et de l'Ag considérés comme impuretés dans l'électrolyte des plaques d'une cathode d'un procédé de raffinage électrolytique du cuivre.	-Température, -Densité du courant - Débit d'entrée	Concentration de TiO ₂ et de l'Ag	Plan factoriel de 2 ³	Les trois facteurs et leurs interactions ont un effet significatif. Le débit d'entrée a été identifié comme étant le facteur le plus influent.	[105]
Optimiser les paramètres de la LIBS pour prédire la teneur en fibres de canne à sucre	-Energie d'impulsion, - Délai -Diamètre du faisceau sur la cible.	-Intensité du signal	Plan factoriel de 2 ³	Les meilleures conditions sont obtenues pour un court délai et une énergie maximale. Le diamètre du spot n'a pas d'influence.	[106]
Construction d'un système LIBS en ligne pour la détection du nickel et du vanadium dans des produits pétroliers.	-Energie d'impulsion -Nombre de tirs laser - Délai et porte	Rapport signal sur bruit de la raie de Vanadium	Plan Doehlert quadratique	Le rapport signal sur bruit augmente avec l'énergie, le nombre de tirs et la porte mais diminue quand le délai augmente.	[87]

Nous pouvons remarquer qu'à l'exception de deux articles dans lesquels la mesure LIBS est utilisée comme une réponse du plan d'expériences pour optimiser un processus [102, 105], les travaux déjà publiés portent sur l'optimisation des paramètres expérimentaux pour maximiser une réponse analytique (intensité du signal, rapport signal sur bruit, rapport signal sur fond, ...). Cependant, dans ces articles une approche empirique est souvent adoptée. Un optimum est trouvé, ce qui est utile à des fins pratiques, mais une interprétation physique de l'effet de facteurs et de l'optimisation trouvé n'est pas toujours donnée. Par conséquent, il existe un besoin de mieux comprendre la relation entre les paramètres expérimentaux et les caractéristiques physiques et analytiques de la mesure. Plus généralement, la question est donc d'identifier les paramètres expérimentaux les plus pertinents, de comprendre les effets physiques associés et de déterminer leur influence sur le signal LIBS afin d'en définir des domaines de variation acceptable pour l'analyse. Pour traiter cette problématique complexe, nous proposons de mettre en place un plan d'expériences capable de tenir compte, d'une part du couplage entre les paramètres expérimentaux, d'autre part de la non linéarité des réponses. Cette problématique est traitée en détail dans le chapitre II.

Avant cela, dans ce qui suit nous allons passer en revue quelques travaux de la littérature portant sur l'utilisation de méthodes chimiométriques pour l'analyse quantitative et qualitative par LIBS, et pour le prétraitement des données spectrales.

I.5.3. Analyse quantitative par LIBS et chimiométrie

Les spectres LIBS peuvent être de grande dimension, et être acquis dans un temps très court. Ceci a rapidement stimulé l'utilisation de méthodes d'analyse multivariée pour extraire efficacement des informations utiles à partir des spectres expérimentaux.

Les méthodes multivariées de quantification en LIBS comprennent principalement la régression aux moindres carrés partiels PLSR (Partial Least Squares Regression), la régression sur composantes principales PCR (Principal Component Regression), les réseaux de neurones ANN (Artificial Neural Networks). Nous n'allons pas détailler ici chacune de ces méthodes mais dans les chapitres suivants nous décrirons les méthodes que nous avons sélectionnées pour analyser les spectres LIBS. Dans ce qui suit nous présentons quelques exemples illustrant l'utilisation de la PCR et la PLSR, les deux méthodes chimiométriques les plus appliquées pour analyser les spectres en LIBS.

Des techniques plus récentes ont également été testées par différents auteurs, telles que les machines à vecteurs de support SVM (Support Vector Machines) pour l'analyse des

échantillons de scories (les **scories** sont des déchets solides provenant des opérations de traitement des minerais métalliques ou de l'affinage de certains métaux, elles surnagent en surface du métal en fusion) [107] ou les forêts d'arbres décisionnels RF (Random Forest) pour l'analyse de l'acier [108].

I.5.3.1. La régression sur les composantes principales (PCR)

La régression sur les composantes principales est une régression linéaire sur les composantes retenues d'une PCA. La PCA consiste à expliquer la variabilité dans les données en remplaçant les variables d'origine (les longueurs d'onde par exemple) par de nouvelles variables de variance maximale, non corrélées, et qui sont des combinaisons linéaires des variables d'origine. Cette technique est utilisée lorsque les variables explicatives sont fortement colinéaires, lorsque par exemple le nombre de variables est très supérieur au nombre d'individus. Death et al. utilisent la LIBS et la PCR pour effectuer une analyse multiélémentaire (fer, aluminium, silicium, potassium et de phosphore) d'échantillons de minerai, ce qui démontre son utilisation possible pour la surveillance de la qualité du minerai [109]. La quantification par régression sur composantes principales est souvent comparée à la PLSR (cf. section suivante).

Tripathi et al.[110] comparent l'étalonnage par PCR et PLS appliqués à des spectres LIBS de résidus d'oxyde de plutonium pour prédire les concentrations de Ce, Cr, Fe, Mo et Ni. L'étalonnage multivarié a montré la possibilité d'utiliser la LIBS pour la surveillance des procédés en ligne dans un environnement de gestion des déchets dangereux. D'autres applications ont également été publiées qui comparent les différentes formes d'étalonnage multivarié avec la PLS [111, 112].

I.5.3.2. Régression aux moindres carrés partiels PLSR

La régression aux moindres carrés partiels (PLSR) est basée sur le même principe que la PCR avec une seule différence : la PLSR cherche à extraire des séries de composantes de variances maximales des matrices X et Y, mais avec la contrainte supplémentaire de maximiser la corrélation entre ces deux jeux de composantes. De cette façon, le processus de création du modèle de régression est en une seule étape, tandis que la PCR extrait d'abord les composantes et ensuite calcule la régression. Actuellement, cette méthode est utilisée pour déterminer la composition élémentaire des roches martiennes mesurées par l'instrument LIBS à bord du rover Curiosity, et des techniques plus avancées sont en cours d'élaboration [113]. Clegg et al. ont

utilisé l'analyse en composantes principales (PCA) pour la discrimination de 18 types de roches puis la PLSR a été utilisée pour construire le modèle d'étalonnage [114]. Andrade et al. ont comparé la méthode traditionnelle d'étalonnage univarié à la PLSR dans l'analyse quantitative des éléments majeurs (Cu, Zn) ainsi que les éléments mineurs (Sn, Pb et Fe) dans des échantillons de laitons, et ont constaté que le modèle PLSR avait une meilleure performance pour l'analyse quantitative [115]. Wang et al. ont établi un modèle PLS non linéaire basé sur les intensités de différentes raies de Pb et Zn mesurés dans des échantillons d'alliages de cuivre. Dans ce modèle des facteurs non linéaires ont été introduits pour réduire l'effet de la non-linéarité causée par l'auto-absorption, et le résultat a été comparé à celui obtenu par le modèle linéaire PLS conventionnel. Les modèles PLS non linéaire et traditionnel ont montré le même résultat d'étalonnage ($R^2 = 0,999$) [116]. Deux autres applications de la PLS sur des données LIBS en milieu nucléaire ont été présentées au paragraphe I.3.3.

I.5.4. Analyse qualitative

Le spectre LIBS est un spectre d'émission complexe et il est une mine d'informations. Il existe des différences entre les spectres LIBS de différents types d'échantillons. Ces différences peuvent être extraites par des méthodes chimiométriques pour identifier et trier les échantillons.

Les méthodes de classification peuvent être divisées en deux groupes : les méthodes supervisées et les méthodes non supervisées.

L'idée de base des méthodes supervisées est que les échantillons dont la classe est connue sont utilisés comme ensemble d'apprentissage pour construire le modèle de classification, puis la classe ou les classes d'échantillons inconnus peuvent être prédites par le modèle de référence. Les méthodes de classification supervisées utilisées en LIBS comprennent : PLS-DA, SIMCA, KNN, SVM, ANN et RF.

En classification non supervisée, l'appartenance de l'échantillon à une population n'est pas connue. C'est justement la répartition des échantillons en différentes classes qu'il s'agit de mettre en évidence. Les méthodes de classification non supervisées comprennent : PCA, LDA, K-average method [117].

Le tableau I.2 regroupe quelques travaux récents, appliquant ces méthodes en LIBS en 2015.

Tableau I. 2 Applications récentes des méthodes de classification en LIBS.

Domaine d'application	Objectif de l'étude	Méthode de classification	Commentaires
Pharmaceutique[118]	Discrimination de l'origine des plantes médicinales Blumeabalsamifera DC	PCA et PLS-DA	L'environnement naturel affecte la croissance et le métabolisme secondaire des plantes, la provenance de <i>B. balsamifera</i> peut être classée par l'intermédiaire des éléments de matrice. Pour cela et en utilisant les raies spécifiques des éléments majeurs (Ca, K, Al, Na et O), la PLS-DA a montré sa capacité de distinguer la provenance des plantes.
Biologie[119]	Discrimination et classification rapide et robuste des restes humains, sur la base de leurs empreintes osseuses.	SIMCA, PLS-DA, LDA, CART, BLR, SVM et NN	La taux de classification correcte augmente dans l'ordre suivant : LDA (42%), CART (48%), SVM (56%), SIMCA (58%), PLS-DA (58%), BLR (66%), NN (100%). Les résultats ont montré que NN dépasse en termes de sensibilité et de robustesse les autres techniques utilisées pour distinguer les échantillons d'os.
Médecine[120]	Discrimination des dents saines et des dents cariées	PLS-DA	Les résultats montrent une excellente discrimination (100%) et une excellente prédiction (100%). Il est montré que l'utilisation de la LIBS avec la PLS-DA serait une technique prometteuse pour la détection des caries.
Électronique[121]	Identification du fabricant et de l'origine des téléphones portables cassés ou obsolètes jetés.	KNN et SIMCA	KNN suivie par SIMCA ont fourni les meilleurs résultats pour la prédiction du fabricant et de l'origine des échantillons analysés. (PLS-DA a été utilisée mais elle n'a pas donné de résultats satisfaisants)

Criminalistique[122]	Détection des fraudes de timbres fiscaux appliqués sur les boissons alcoolisées.	PCA et PLS-DA	En utilisant les composantes de la PCA, il a été possible de trouver facilement les pics qui sont plus liés à la discrimination des échantillons, pics attribués au calcium, révélant un niveau plus élevé dans les échantillons fraudés par rapport aux échantillons authentiques.
Géologie	<p>Identification des roches et des sols [123]</p> <p>Classification et discrimination des minéraux [124]</p>	<p>SVM et PLS-DA</p> <p>PCA, PLS-DA, ANN, SVM</p>	<p>Cette méthode s'est montrée rapide et précise (au-dessus de 90%) dans la classification des roches et des sols, elle est donc utile pour la détection des matériaux géologiques.</p> <p>Les résultats montrent une discrimination de 97 % en utilisant PLS-DA, ANN et de 100% avec SVM. Ce pourcentage augmente quand les auteurs utilisent les données combinées issues de l'analyse par LIBS et par Raman.</p>

D'autres exemples ont été publiés par Zhang et al. dans une revue sur l'utilisation des méthodes chimiométriques pour l'analyse qualitative et quantitative par LIBS ainsi que pour les prétraitements des spectres [125].

I.5.5. Prétraitement des spectres

Le prétraitement des données spectrales est un élément important pour corriger les fluctuations entre les spectres, optimiser le signal et le domaine spectral et sélectionner les variables pour établir un modèle d'identification ou d'étalonnage robuste. Les méthodes de prétraitement des données LIBS comportent la correction de la ligne de base [126, 127], la réduction du bruit [128, 129], l'amélioration de la résolution entre les pics [130] et la compression des données [131].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, un état de l'art a été présenté, traitant quatre sujets principaux :

- L'analyse en ligne dans le domaine nucléaire et ses besoins actuels.
- L'intérêt de la LIBS pour l'analyse en ligne dans le domaine nucléaire et ses limitations.
- Les enjeux actuels de l'analyse quantitative en ligne par LIBS.
- Les techniques multivariées pour l'optimisation de la mesure et l'amélioration de l'analyse quantitative.

Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

- La possibilité d'analyse à distance, en continu et sans préparation d'échantillon, constituent des avantages majeurs de la LIBS, qui en font une technique privilégiée pour l'analyse en ligne ou in situ en milieu nucléaire. L'analyse en ligne s'applique à des échantillons réels dans des conditions de mesure industrielles. Elle est fortement multifactorielle, et soumise à une variabilité importante des paramètres de mesure. La composition de l'échantillon, son état de surface, son homogénéité, mais également les conditions environnementales ou encore la réponse des instruments, sont susceptibles de fluctuer au cours du temps.
- L'analyse quantitative d'un échantillon consiste à mesurer sa concentration en un élément à partir du signal LIBS. Ce signal peut être affecté par différents effets tels que les interférences spectrales, l'auto-absorption ou les effets de matrice. Il dépend des

paramètres expérimentaux et notamment temporels. Néanmoins, les méthodes actuelles pour optimiser la mesure LIBS et quantifier le signal occultent cette dimension temporelle ou, pour certaines, sont limitées par les incertitudes sur les coefficients spectroscopiques utilisés pour le calcul de la température et par le choix de la raie. D'autres méthodes peuvent être envisagées pour améliorer les performances analytiques. En particulier, on peut penser que l'exploitation du signal temporel en utilisant des méthodes multivariées pourrait permettre de diagnostiquer des effets de matrice, et éventuellement de les corriger en partie.

- Les méthodes multivariées ont été utilisées pour la quantification et l'optimisation expérimentale. Ces méthodes sont capables de tenir compte de la multidimensionalité des paramètres, des mécanismes et des données. Elles sont de deux types : les plans d'expériences, et les techniques chimiométriques. Les plans d'expériences sont encore relativement peu employés en LIBS, et essentiellement à des fins analytiques.

Cette étude aura donc pour objectif de définir une méthodologie de quantification robuste applicable dans le cadre de l'analyse en ligne par LIBS, et adaptée aux problématiques rencontrées dans le secteur nucléaire. Pour y parvenir, on cherchera à :

1. Optimiser, par un plan d'expériences, les paramètres expérimentaux influents en les reliant à des réponses analytiques et physiques afin d'obtenir le meilleur compromis entre ablation laser et plasma pour l'analyse quantitative.
2. Améliorer les méthodologies de quantification existantes. Cet objectif est divisé en deux étapes. La première consiste à caractériser une méthode chimiométrique permettant de décrire l'évolution temporelle des spectres LIBS, et interprétable physiquement. La deuxième consiste à développer des méthodes multivariées permettant de corriger les effets de matrice en exploitant la dimension temporelle du signal LIBS.

En résumé, **l'objectif de la thèse est de développer des méthodologies innovantes, basées sur l'utilisation de méthodes multivariées, permettant d'améliorer la maîtrise et les performances de l'analyse quantitative en ligne par LIBS.** Pour ce faire, les deux chapitres qui suivent abordent successivement les deux points ci-dessus.

Il faut souligner dès maintenant que cette étude est une étude amont visant avant tout à mettre au point des méthodologies. En particulier, toutes les expériences ont été faites sur des matériaux non nucléaires et au laboratoire. Cependant, ces méthodologies peuvent être étendues à différentes applications de la LIBS et notamment à l'analyse en ligne en milieu nucléaire qui constitue la principale motivation de cette thèse. Mais leur portée est potentiellement généralisable à toute problématique instrumentale et méthodologique d'analyse quantitative par LIBS.

Le schéma ci-dessous (figure I.8) résume les axes de recherche abordés dans la thèse en présentant les enjeux pour l'analyse en ligne, la démarche adoptée et le caractère innovant du travail. Les méthodes multivariées sont ainsi successivement mises à profit pour optimiser l'échantillonnage et l'excitation du matériau, explorer l'émission temporelle du plasma, et enfin proposer une approche innovante du traitement des données pour l'analyse quantitative et l'étude des effets de matrice.

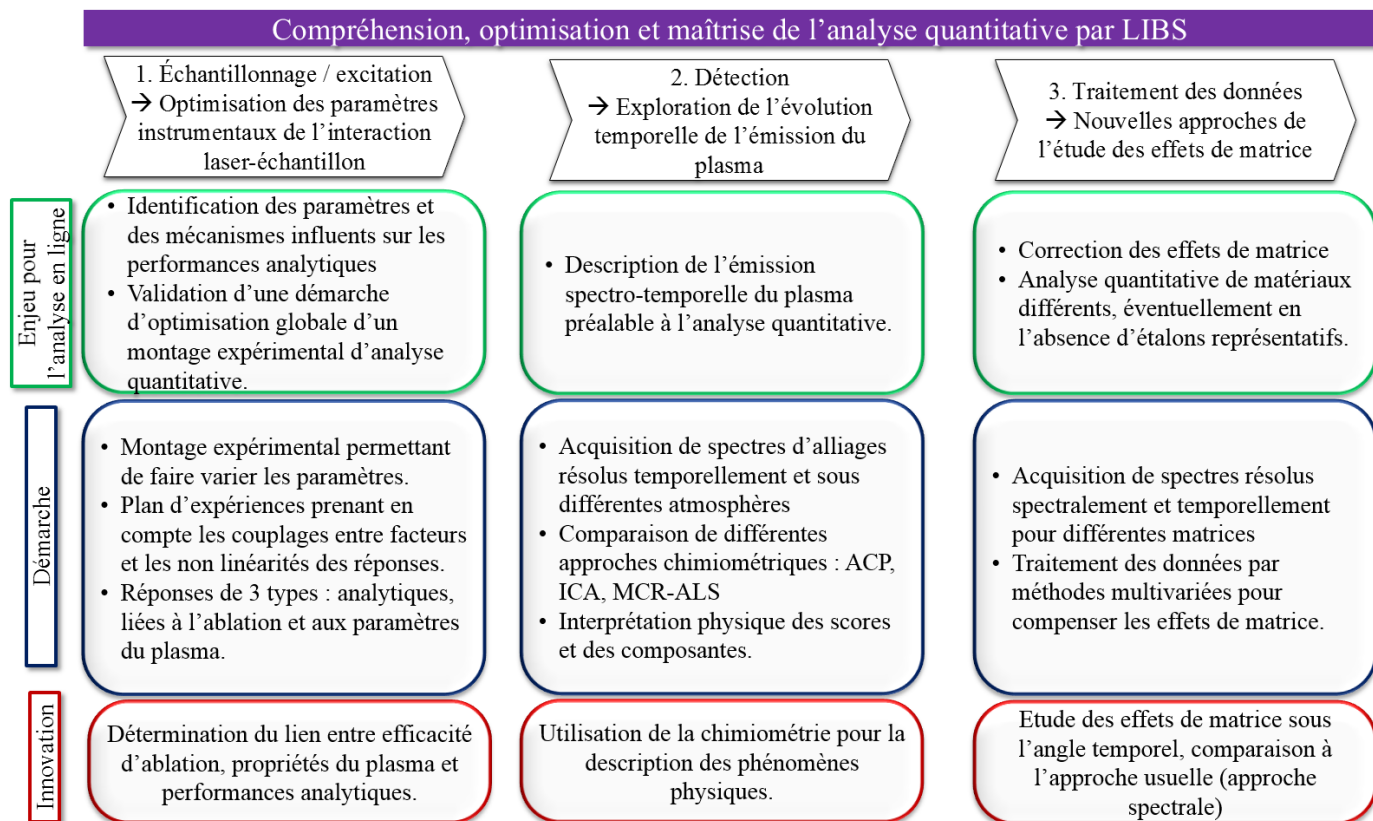


Figure I. 9 Démarche de la thèse

I.7. Références Chapitre I

1. OCDE (2012), Études économiques de l'OCDE : Luxembourg (2012). Editions OCDE.
2. AIEA, Rapport d'ensemble sur la technologie nucléaire pour 2015.
https://www.iaea.org/About/Policy/GC/GC59/GC59InfDocuments/French/gc59inf-2_fr.pdf.
3. OECD, Nuclear energy today. Second Edition (2012). ISBN 978-92-99204-7.
4. J., Chabert., Contrôle commande des usines de retraitement. Instrumentation. *Techniques de L'ingénieur* (2012). 34p.
5. J., Chabert., In-Line Alpha Counters. *Nuclear Applications* 1969.
6. J.C. Edeline, J. Lavergne., Absorptiométrie γ pour les solutions contenant jusqu'à 50 Ci par litre de produit de fission. Demande de brevet n° EN 72.18 201 effectuée par le CEA.
7. C. Passard., Application des méthodes d'interrogation neutronique active à l'analyse en ligne dans les usines de retraitement. Thèse de doctorat 02/1993.
8. A. Fontaine., La détection du plutonium dans des fûts de déchets solides compactables. Rapport CEA R 3 725. (mars 1969).
9. J.-C., Edeline, G.G., Plaige Y. Riquou G., Atelier de traitement des déchets (AD2) de La Hague. Mesures nucléaire a, b, g des déchets. Note de synthèse CEA/DTA/DEIN/SAI/91/008.
10. H. Ottmar, H.Eberle, The Hybrid K-edge / K-XPF densitometer. Principles - Design-Performance. KFK 4590, (février 1991). 78p
11. T. Berthoud, N. Delorme, P. Delorme, N. Iaremenko., Fluorescence X à dispersion d'énergie avec monochromateur de graphite. Application à l'analyse de U, Pu, en phase aqueuse et organique. Rapport CEA/ DER DCA/SEA 810 1988.
12. D. Doizi, A. Pailloux, C. Maury, J. B. Sirven, V. Dauvois, J. L. Roujou, C. Dutruc Rosset, J. M. Hartmann. Optical On Line Techniques for Nuclear Applications. Genth Conference. June 2011. 6p.
13. CEA, Orientation analyse chimique en ligne - Indice A, Note technique DEN/DRCPC/CETAMA/NT/2014/02, (2014).
14. D. Doizi. Contribution au développement de l'électronucléaire français. Université Pierre et Marie Curie. Soutenue le 30 Janvier 2008.
15. J. Debras-Guedon ., De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur à ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments. *C.R. Acad. Sci* (1963). 257(3336).
16. C. Brech, Optical micromission stimulated by a ruby maser, *Applied Spectroscopy Reviews*. 16.

17. J-L. Lacour, Denis Menut, Daniel L'hermite, Laurent Salmon, Patrick Mauchien., La spectroscopie d'émission optique sur plasma produit par laser pour l'analyse élémentaire (LIBS). *Spectra Analyse* n° 261 • Avril - Mai 2008
18. Aragón, C. and J.A. Aguilera, Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2008). 63(9): p. 893-916.
19. M. Z. Martin, S.Allman, D.J. Brice, R.C. Martin, N.O. Andre., Exploring laser-induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and in-situ applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2012). 74-75: p. 177-183.
20. Y.-S. Kim, B.-Y. Han , H.S. Shin, H.D. Kim, E.C. Jung, J.H. Jung, S.H. Na., Determination of uranium concentration in an ore sample using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2012). 74-75: p. 190-193.
21. P. Fichet, P. Mauchien, And C. Moulin., Determination of Impurities in Uranium and Plutonium Dioxides by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* (1999) 53(9): p. 1111-1117.
22. P. Fichet. M. Tabarant. B. Salle. C. Gautier., Comparisons between LIBS and ICP/OES. *Anal Bioanal Chem* (2006). 385(2): p. 338-44.
23. E. Vors, and L. Salmon, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for carbon single shot analysis of micrometer-sized particles. *Anal Bioanal Chem* (2006). 385(2): p. 281-286.
24. E. Vors, C. Gallou, and L. Salmon, Laser-induced breakdown spectroscopy of carbon in helium and nitrogen at high pressure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2008). 63(10): p. 1198-1204.
25. Cécile Maury. Spectroscopies analytiques innovantes pour l'amélioration de la sureté des réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium. Soutenue le 24 septembre 2012.
26. P.K. Morgan, J.R. Scott, and I. Jovanovic, Hybrid interferometric/dispersive atomic spectroscopy of laser-induced uranium plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2016). 116: p. 58-62.
27. M. Singh, V. Karki, R.K. Mishra, A. Kumar, C.P. Kaushik, X. Mao, R.E. Russo and A. Sarkar., Analytical spectral dependent partial least squares regression: a study of nuclear waste glass from thorium based fuel using LIBS. *J. Anal. At. Spectrom* (2015). 30(12): p. 2507-2515.
28. A.I. Whitehouse, J. Young, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans, J. Wright., Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B* (2001). 56: p. 821-830
29. W. Pietsch, A. Petit, A. Briand., Isotope ratio determination of uranium by optical emission spectroscopy on a laser-produced plasma - basic investigations and analytical results. *Spectrochimica Acta Part B* (1998). 53: p. 751-761
30. C.A. Smitha, M.A. Martinez, D.K. Veirs, D.A. Cremers., Pu-239/Pu-240 isotope ratios determined using high resolution emission spectroscopy in a laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B* (2002). 57: p. 929-937

31. F. R. Doucet, G. Lithgow, R. Kosier, P. Bouchard and M. Sabsabi., Determination of isotope ratios using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in ambient air at atmospheric pressure for nuclear forensics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2011). 26(3): p. 536.
32. J-L. Yun, R. Klenze, And J.-I Kim ., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the On-Line Multielement Analysis of Highly Radioactive Glass Melt Simulants. Part II: Analyses of Molten Glass Samples. *Applied Spectroscopy* (2002). 56(7): p. 852-858.
33. R.E. Russo, A. A. Bolshakov, X. Mao, C.P. McKay, D; L. Perry a, O.Sorkhabi., Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2011). 66(2): p. 99-104.
34. A. A. Bolshakov, X. Mao, D. L. Perry, and R. E. Russo., Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry for Rare Isotopes of the Light Elements. *Spectroscopy* (2014). 29(6):30-39.
35. E. J. Judge, J. E. Barefield II, J. M. Berg, S. M. Clegg, G. J. Havrilla, V. M. Montoya, Loan A. Le, L. N. Lopez., Laser-induced breakdown spectroscopy measurements of uranium and thorium powders and uranium ore. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2013). 83-84: p. 28-36.
36. C. Hernandez, H. Roche, C. Pocheau, C. Grisolia, L. Gargiulo, A. Semerok, A. Vatry, P. Delaporte, L. Mercadier., Development of a Laser Ablation System Kit (LASK) for Tokamak in vessel tritium and dust inventory control. *Fusion Engineering and Design* (2009). 84(2-6): p. 939-942.
37. L. Mercadier, J. Hermann, C. Grisolia, A. Semerok., Plume segregation observed in hydrogen and deuterium containing plasmas produced by laser ablation of carbon fiber tiles from a fusion reactor. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2010). 65(8): p. 715-720.
38. E.C. Jung, D.H. Lee, J.-I. Yun, J.G. Kim, J.W. Yeon, K. Song., Quantitative determination of uranium and europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2011). 66(9-10): p. 761-764.
39. S; Musazzi and U. Perini., Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Theory and Applications. Springer Series in Optical Sciences. 182
40. B. Lal, H. Zheng, F-Y. Yueh, and J. P. Singh, Parametric study of pellets for elemental analysis with laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied optics* (2004), 43 (13), p. 2792-2797.
41. C. Barnett, E. Cahoon, and J.R. Almirall, Wavelength dependence on the elemental analysis of glass by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2008). 63(10): p. 1016-1023.
42. G. Abdellatif, H. Imam., A study of the laser plasma parameters at different laser Wavelengths. *Spectrochimica Acta Part B* (2002). 57: p.1155–1165.
43. B. Salle', C. Chale'ard, V. Detalle, J.L. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon, A. Semerok., Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses. *Applied Surface Science* (1999). 138–139 : p. 302–305
44. Jean-Baptiste SIRVEN. Détection De Métaux Lourds Dans Les Sols Par Spectroscopie D'émission Sur Plasma Induit Par Laser (Libs). Soutenue le lundi 18 septembre 2006.

45. Amina ISMAËL. Une évaluation des performances analytiques de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS). Université Bordeaux 1. Soutenue le 21 Novembre 2011.
46. J.S. Cowpe, R. D. Pilkington, J.S. Astin, A.E. Hill., The effect of ambient pressure on laser-induced silicon plasma temperature, density and morphology. *Journal of Physics D: Applied Physics* (2009). 42 (16): p. 165202.
47. Effenberger, A.J., Jr. and J.R. Scott, Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra. *Sensors (Basel)* (2010). 10(5): p. 4907-25.
48. R. Saad, D. L'Hermite, and B. Bousquet, Unexpected temporal evolution of atomic spectral lines of aluminum in a laser induced breakdown spectroscopy experiment. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2014). 101: p. 330-334.
49. D.A. Cremers, R. C. Chinni., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis Update based on the original article by Fang-Yu Yueh, Jagdish P. Singh, Hansheng Zhang, Encyclopedia of Analytical Chemistry, © 2000, John Wiley & Sons, Ltd. 2012.
50. I. Bassiotis, A. Diamantopoulou, A. Giannoudakos, F. Roubani-Kalantzopoulou, M. Kompitsas., Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B* (2001). 56:p. 671-683
51. J.A. Aguilera, C. Aragon, F. Penalba., Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Applied Surface Science* 1998. 127–129: p. 309–314.
52. K. Novotny, T. Vaculovic, M. Galiova, V. Otruba, V. Kanicky, J. Kaiser, M. Liska, O. Samek, R. Malina, K. Palenikova., The use of zinc and iron emission lines in the depth profile analysis of zinc-coated steel. *Applied Surface Science* (2007). 253(8): p. 3834-3842.
53. J. Li, J. Lu, Z. Lin, S. Gong, C. Xie, L. Chang, L. Yang, P. Li., Effects of experimental parameters on elemental analysis of coal by laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics & Laser Technology* (2009). 41(8): p. 907-913.
54. J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, and D. Hong, Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption. *Journal of Applied Physics* (1998). 83(2): p. 691.
55. D. L'HERMITE, J-B. SIRVEN. LIBS : spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser. *Techniques de l'ingénieur*, (2015), 23 p
56. Hahn, D.W. and N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Appl Spectrosc* (2012). 66(4): p. 347-419.
57. Romain BRUDER. Etude Et Developpement De La Spectroscopie D'emission Optique Sur Plasma Induit Par Laser Pour L'analyse De Terrain : Un Exemple D'application Aux Oeuvres D'art. Université PIERRE ET MARIE CURIE. Soutenue le 7 mai 2008.
58. C. Barnett, E. Cahoon, J. R. Almirall., Wavelength dependence on the elemental analysis of glass by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B* (2008). 63: p. 1016–1023
59. S. A. Myers and D. H. Tracy., Improved performance using internal standardization in inductively coupled plasma emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta* (1983). 388(9): p. 1227- 1253.

60. T. A. Labutin, A. M. Popov, S. M. Zaytsev, N. B. Zorov, M. V. Belkov, V.V. Kiris, S. N. Raikovb., Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2014). 99: p. 94-100.
61. S. Conesa, S. Palanco, and J.J. Laserna, Acoustic and optical emission during laser-induced plasma formation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2004). 59(9): p. 1395-1401.
62. S. Palanco and J. Laserna., Spectral analysis of the acoustic emission of laser-produced plasmas. *Applied Optics* (2003). 42 (30). p. 6078-6084.
63. N. B. Zorov, A.A. Gorbatenko, T. A. Labutin , A. M. Popov., A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2010). 65(8): p. 642-657.
64. C. Chale´Ard, P. Mauchien, N. Andre, J. Uebbing, J. L. Lacour, and C. Geertsen., Correction of Matrix Effects in Quantitative Elemental Analysis With Laser Ablation Optical Emission Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (February 1997). 12: p. 183–188.
65. J.A. Aguilera, C. Aragón, V. Madurga, J. Manrique., Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2009). 64(10): p. 993-998.
66. V. Bulatov, L. Xu, and I. Schechter., Spectroscopic Imaging of Laser-Induced Plasma, *Anal. Chem.* (1996), 68, 2966-2973
67. V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone and V. Spizzichino., Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2004). 19(4): p. 429.
68. C. Maury, J-B. Sirven, M. Tabarant, D. L'Hermite, J-L. Courouau, C. Gallou, Nadège Caron, G. Moutiers, V. Cabuil, Analysis of liquid sodium purity by laser-induced breakdown spectroscopy. Modeling and correction of signal fluctuation prior to quantitation of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2013). 82: p. 28-35.
69. A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, * S. Rastelli, A. Salvetti, And E. Tognoni., New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* (1999). 53 (8). p. 960-964.
70. J.A. Aguilera, and C. Aragón, Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2004). 59(12): p. 1861-1876.
71. E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, M. Mueller, U. Panne, I. Gornushkin, A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2007). 62(12): p. 1287-1302.
72. Jessica PICARD, Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères et plutonifères solides. Université de Bourgogne, soutenue le 22 janvier 2015.

73. D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michotte, and L. Kaufman *Chemometrics: A textbook.*, (1988). Elsevier, Amsterdam. ISBN 0-444-42660-4. .
74. J., Goupy, *Introduction Aux Plans D'expériences.* Dunod, (2001): p. 330 pages.
75. H. Wang, Y.Zhou, Y.Zhao, Q. Li, X. Chen, Z. Hu, Optimization of on-line microwave flow injection analysis system by artificial neural networks for the determination of ruthenium. *Analytica Chimica Acta* (2001). 429: p. 207-213.
76. B. A. Sadeghalvad, Azadmehr, and A. Hezarkhani, Assessment of iron ore mineral wastes for sulfate removal from groundwater wells: a case study. *RSC Adv* (2016). 6(14): p. 11719-11734.
77. H.S. Ferreira, M.d.A. Bezerra, and S.L. Costa Ferreira, A Pre-Concentration Procedure Using Cloud Point Extraction for the Determination of Uranium in Natural Water. *Microchimica Acta* (2006). 154 (1-2) : p. 163-167.
78. J.-P. Benzécri, *Histoire et Préhistoire de l'Analyse des données : Partie V. Les Cahiers de l'analyse des données* (1977). 2 (1): p. 9-40.
79. R.M. Maggio, M.A. Rivero, and T.S. Kaufman, Simultaneous acquisition of the dissolution curves of two active ingredients in a binary pharmaceutical association, employing an on-line circulation system and chemometrics-assistance. *J Pharm Biomed Anal* (2013). 72: p. 51-8.
80. Q. Kang, Q. Ru, Y. Liu, L. Xu, J. Liu, Y. Wang, Y. Zhang, H. Li, Q. Zhang, Q. Wu, On-line monitoring the extract process of Fu-fang Shuanghua oral solution using near infrared spectroscopy and different PLS algorithms. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* (2016). 152: p. 431-7.
81. J.R. Santos, M. Lopo , A.O.S.S. Rangel, J.A. Lopes, Exploiting near infrared spectroscopy as an analytical tool for on-line monitoring of acidity during coffee roasting. *Food Control* (2016). 60: p. 408-415.
82. C.K. Yoo, J-M Leeb, P. A. Vanrolleghema, I-B Lee., On-line monitoring of batch processes using multiway independent component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (2004). 71(2): p. 151-163.
83. T.C. Avila, R. J. Poppi, I.Lunardi, P. A. G. Tizei and G.A.G. Pereira, Raman spectroscopy and chemometrics for on-line control of glucose fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol Prog* (2012). 28(6): p. 1598-604.
84. J.-M. Lee, S.J. Qin, and I.-B. Lee, Fault detection and diagnosis based on modified independent component analysis. *AIChE Journal* (2006). 52(10): p. 3501-3514.
85. J.-M. Lee, C. Yoo, and I.-B. Lee, Statistical process monitoring with independent component analysis. *Journal of Process Control* (2004). 14(5): p. 467-485.
86. V. R. Nadadoor, H. De la Hoz Siegler, S. L. Shah, W. C. McCaffrey, A. Ben-Zvi., Online sensor for monitoring a microalgal bioreactor system using support vector regression. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (2012). 110(1): p. 38-48.
87. F. Trichard, N. Gilon, C. P. Lienemann and F. Baco-Antoniali, Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy in view of nickel and vanadium on-line determination in petroleum products. *J. Anal. At. Spectrom* (2016). 31(3): p. 712-721.

88. S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna., Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2012). 74-75: p. 137-143.
89. L. Zhang, W.G. Ma, X.J. Yan, Z.X. Li, Z.Y. Hu, Y.Z. Zhang, L. Wang, L. Dong , W.B. Yin, S.T. Jia., Research on Parameters Optimization of Laser-induced Breakdown Spectroscopy Based Experimental Device. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (2011). 31(9): p. 2355-2360.
90. Y. HAO, X.GAO, C.DU, Z-m. ZHAO, W-y. CHEN, Z-q. HAO, C-k. SUN, J-q. LIN,., The LIBS Experiment Condition Optimization of Alloy Steel. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (2013). 33(2): p. 531-534.
91. M.W. Iacopo Osticioli, and Demetrios Anglos, An Optimization of Parameters for Application of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Microprobe for the Analysis of Works of Art. *Applied Spectroscopy* (2008). 62 (11): p. 1242-1249.
92. H.Z. Bansi Lal, F.Yu Yueh, and J. P. Singh, Parametric study of pellets for elemental analysis with laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics* (2004). 43(13): p. 2792-2797.
93. S.U. Yesiller, and S. Yalcin, Optimization of chemical and instrumental parameters in hydride generation laser-induced breakdown spectrometry for the determination of arsenic, antimony, lead and germanium in aqueous samples. *Anal Chim Acta* (2013). 770: p. 7-17.
94. C. Aragoân, J.A.Aguilera, F. Penalba, Improvements in Quantitative Analysis of Steel Composition by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at Atmospheric Pressure Using an Infrared Nd:YAG Laser. *Applied Spectroscopy* (1999). 53(10): p. 1259-1267.
95. H. Hegazy, E. A. Abdel-Wahab , F. M. Abdel-Rahim, S. H. Allam, A. M. A. Nossair., Laser-induced breakdown spectroscopy: technique, new features, and detection limits of trace elements in Al base alloy. *Applied Physics B* (2013). 115(2): p. 173-183.
96. L.E. Garc'ia-Ayuso, J. Amador-Hernández, J.M. Fernández-Romero, M.D. Luque de Castro, Characterization of jewellery products by laser-induced breakdown spectroscopy *Anal. Chim. Acta* (2002). 457: 247–256.
97. R. Brennetot, J. L. Lacour, E. Vors, A. Rivoallan, D. Vailhen, And S. Maurice., Mars Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (MALIS): Influence of Mars Atmosphere on Plasma Emission and Study of Factors Influencing Plasma Emission with the use of Doehlert Designs. *Applied Spectroscopy* (2003). 57 (7). p. 744-752.
98. J.S. Cowpe, J.S. Astin, R.D. Pilkington, A.E. Hill., Application of Response Surface Methodology to laser-induced breakdown spectroscopy: Influences of hardware configuration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2007). 62(12): p. 1335-1342.
99. Q. Godoi, D.Santos Jr., L. C. Nunes, F.O. Leme, I. A. Rufini, J. A.M. Agnelli, L. C. Trevizan , F. J. Krug., Preliminary studies of laser-induced breakdown spectrometry for the determination of Ba, Cd, Cr and Pb in toys, *Spectrochimica Acta Part B* (2009). 64: 573–581
100. E.C. Ferreira, J. S M. Anzano, D. M. B. P. Milori, E.J. Ferreira, Roberto J. Lasheras, B.Bonilla, B. Montull-Ibor, J. Casas, And L.M. Neto., Multiple Response Optimization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Parameters for Multi-element Analysis of Soil Samples, *Applied Spectroscopy* (2009); 63 (9). p. 1081-1088

101. L.C. Nunes, F. Boukouvala, G. Keyvan, R. Hsia, K. Saranteas, D. Brone, T. Misra, M. G. Ierapetritou, and F.J. Muzzio., Simultaneous optimization by neuro-genetic approach for analysis of plant materials by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (2009). 64(6): p. 565-572.
102. Dubey, A., et al., Improvement of tablet coating uniformity using a quality by design approach. *AAPS PharmSciTech* (2012). 13(1): p. 231-46.
103. T. Canel, P. Demir, E. Kacar, B. GencOztoprak, E. Akman, M. Gunes, A. Demir, Optimization of parameters for depth resolution of galvanized steel by LIBS technique. *Optics & Laser Technology* (2013). 54: p. 257-264.
104. P. Zheng, H.Liu, J. Wang, B. Yu, B. Zhang, R. Yang and X. Wang, Optimization of experimental conditions by orthogonal test design in a laser-induced breakdown experiment to analyze aluminum alloys. *Analytical Methods* (2014). 6(7): p. 2163.
105. W. Zeng, J. Werner, and M.L. Free, Experimental studies on impurity particle behavior in electrolyte and the associated distribution on the cathode in the process of copper electrorefining. *Hydrometallurgy*, 2015. 156: p. 232-238.
106. Romera, J.P.R., P.L. Barsanelli, and F.M.V. Pereira, Expeditious prediction of fiber content in sugar cane: An analytical possibility with LIBS and chemometrics. *Fuel*, 2016. 166: p. 473-476.
107. B. Zhang, L. Sun, H.Yu, Y. Xin, Z. Cong., A method for improving wavelet threshold denoising in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2015). 107 : p. 32-44.
108. T.L. Zhang, L. Liang, K. Wang, HTang, X. Yang , Y. Duand, H. Li., A novel approach for the quantitative analysis of multiple elements in steel based on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and random forest regression (RFR). *J. Anal. At. Spectrom* (2014). 29(12): p. 2323-2329.
109. D.L. Death, A.P. Cunningham, and L.J. Pollard, Multi-element and mineralogical analysis of mineral ores using laser induced breakdown spectroscopy and chemometric analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2009). 64(10): p. 1048-1058.
110. M. M. Tripathi, K. E. Eseller, F. Yu Yueh, J. P. Singh, Multivariate calibration of spectra obtained by Laser Induced Breakdown Spectroscopy of plutonium oxide surrogate residues. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2009). 64(11-12): p. 1212-1218.
111. P. Yaroshchyk, D.L. Death, and S.J. Spencer, Comparison of principal components regression, partial least squares regression, multi-block partial least squares regression, and serial partial least squares regression algorithms for the analysis of Fe in iron ore using LIBS. *J. Anal. At. Spectrom* (2012). 27(1): p. 92-98.
112. K.K. Ayyalasomayajula, V. Dikshit, F. Y. Yueh, J. P. Singh, L. T. Smith., Quantitative analysis of slurry sample by laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal Bioanal Chem* (2011). 400 (10): p. 3315-22.
113. T. Boucher, C.J Carey, M. D. Dyar, S. Mahadevan, S. Clegg and R.Wiens., Manifold preprocessing for laser-induced breakdown spectroscopy under Mars conditions. *Journal of Chemometrics* (2015). 29(9): p. 484-491.
114. S.M. Clegg, E. Sklute, M. D. Dyar, J. E. Barefield, R.C. Wiens., Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal

component analysis, and related techniques. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2009). 64(1): p. 79-88.

115. J. M. Andrade, Gabriele Cristoforetti, Stefano Legnaioli, Giulia Lorenzetti, V. Palleschi, A. A. Shaltout., Classical univariate calibration and partial least squares for quantitative analysis of brass samples by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2010). 65(8): p. 658-663.

116. Z. Wang, J. Feng, L. Li, W. Ni and Z. Li, A non-linearized PLS model based on multivariate dominant factor for laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011. 26(11): p. 2175.

117. V. Morris, S. M. Clegg c, J. F. Bell III, R. C. Wiens, S.D. Humphries, S. A. Mertzman, T.G. Graff, R. McInroy, The influence of multivariate analysis methods and target grain size on the accuracy of remote quantitative chemical analysis of rocks using laser induced breakdown spectroscopy. *Icarus*, (2011). 215(2): p. 608-627.

118. X. Liu, Q. Zhang, Z. Wu, X. Shi, N. Zhao and Y. Qiao., Rapid elemental analysis and provenance study of *Blumea balsamifera* DC using laser-induced breakdown spectroscopy. *Sensors (Basel)*, (2015). 15(1): p. 642-55.

119. S. Moncayo, S. Manzoor, F. Navarro-Villoslada, J.O. Caceres, Evaluation of supervised chemometric methods for sample classification by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (2015); 146: p. 354-364.

120. M. Gazmeh, M. Bahreini, and S.H. Tavassoli, Discrimination of healthy and carious teeth using laser-induced breakdown spectroscopy and partial least square discriminant analysis. *Appl Opt*, (2015). 54(1): p. 123-31.

121. F.W. Aquino, and E.R. Pereira-Filho, Analysis of the polymeric fractions of scrap from mobile phones using laser-induced breakdown spectroscopy: chemometric applications for better data interpretation. *Talanta*, (2015). 134: p. 65-73.

122. F.B. Gonzaga, W.F.d.C. Rocha, and D.N. Correa, Discrimination between authentic and false tax stamps from liquor bottles using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (2015). 109: p. 24-30.

123. G. Yang, Rock and Soil Classification Using PLS-DA and SVM Combined with a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Library. *Plasma Science and Technology* (2015). 17(8): p. 656-663.

124. Y. Bi, Y. ZHANG, J.YAN, Z. WU, Y. LI., Classification and Discrimination of Minerals Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Raman Spectroscopy. *Plasma Science and Technology*, (2015). 17(11): p. 923-927.

125. T.L. Zhang, S. Wu, H.S. Tang, K. Wang, Y.X. Duan, H. Li, Progress of Chemometrics in Laser-induced Breakdown Spectroscopy Analysis. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (2015); 43(6): 939-948.

126. X. H. Zou, L. B. Guo, M. Shen, X.Y Li, Z.Q Hao, Q. D. Zeng, Y. F Lu, Z. M. Wang, X. Y. Zeng, Accuracy improvement of quantitative analysis in laser-induced breakdown spectroscopy using modified wavelet transform. *Opt Express* (2014); 22(9): 10233-8.

127. T. Yuan, Z. Wang, Z. Li, Ni W, J. Liu., A partial least squares and wavelet-transform hybrid model to analyze carbon content in coal using laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal Chim Acta* (2014); 807: 29-35.
128. J. Schlenke, L. Hildebrand, J. Moros, J.J. Laserna, Adaptive approach for variable noise suppression on laser-induced breakdown spectroscopy responses using stationary wavelet transform. *Anal Chim Acta* (2012); 754: 8-19.
129. B. Zhang, L. Sun, H. Yu, Y. Xin, V. Cong, Wavelet denoising method for laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2013); 28(12): 1884.
130. D. Body and B.L Chadwick, Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system, *Spectrochimica Acta Part B* (2001); 56: 725-736
131. C. Bohling, K. Hohmann, D. Scheel, C. Bauer, W. Schippers, J. Burgmeier, U. Willer, G. Holl, W. Schade, All-fiber-coupled laser-induced breakdown spectroscopy sensor for hazardous materials analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (2007).

Chapitre II Optimisation analytique des paramètres expérimentaux

En raison des exigences de qualité croissantes des organismes de réglementation, et du grand nombre de variables qui influent sur le processus d'analyse, la procédure de développement et de validation de méthodes d'analyse ne peut pas être une tâche simple. Dans ce contexte, le terme «optimisation» se réfère à l'amélioration de la performance du processus d'analyse, à savoir la détermination des conditions dans lesquelles la meilleure réponse est obtenue. L'optimisation est une étape critique pour trouver la valeur que chaque facteur doit avoir pour produire la meilleure réponse possible. Dans ce contexte, la conception multivariée des expériences est utile, car elle prend moins de temps, d'efforts et de ressources que les procédures paramétriques, et facilite la collecte de grandes quantités d'informations tout en minimisant le nombre d'expériences. Les plans d'expériences (en anglais design of experiments - DOE) permettent de déterminer un modèle polynomial empirique entre les valeurs des facteurs d'entrée d'un dispositif et la ou les réponses souhaitées. Ce modèle peut être exploité à travers l'étude de surfaces de réponses (RSM : response surface methodology) permettant de résoudre des problèmes d'optimisation [1, 2]. Les DOE et la méthodologie de surface de réponse se sont révélés utiles pour le développement, l'amélioration et l'optimisation des processus [1]. La RSM a été largement utilisée en chimie analytique [3-5], et dans le monde industriel [6-8].

Dans notre cas, identifier les paramètres expérimentaux les plus pertinents, comprendre les effets physiques associés et déterminer leur influence sur le signal LIBS est l'objectif de la première partie de la thèse. Pour traiter cette problématique complexe, nous proposons de mettre en place un plan d'expériences capable de tenir compte, d'une part du couplage entre les paramètres expérimentaux, d'autre part de la non-linéarité des réponses. Pour mettre en œuvre ce plan, un montage expérimental a été conçu pendant ces travaux de thèse pour répondre à l'objectif fixé en tenant compte de plusieurs critères et contraintes.

Dans ce chapitre, après une présentation générale du dispositif expérimental, les différents éléments le composant seront détaillés et leurs caractéristiques seront rapportées. Puis les résultats obtenus seront analysés et interprétés afin de déterminer les conditions optimales d'une analyse quantitative par LIBS.

II.1. Méthode des surfaces de réponse

La méthodologie des surfaces de réponse a été largement développée par Box et ses collaborateurs dans les années 50 [9]. L'objectif de cette méthodologie est, plus que de hiérarchiser les effets des différents facteurs, de décrire le plus précisément possible le comportement de la réponse en fonction des variations des facteurs. La RSM se compose d'un groupe de techniques mathématiques et statistiques qui sont basées sur l'ajustement de modèles empiriques aux données expérimentales obtenues dans le cadre de la conception expérimentale afin de parvenir à une modélisation du phénomène étudié. Des fonctions linéaires et/ou polynômiales sont utilisées pour décrire le système étudié et modéliser les conditions expérimentales jusqu'à son optimisation [2].

Les étapes d'une étude par surfaces de réponse sont :

- Définition des objectifs et des réponses,
- Choix d'une stratégie expérimentale,
- Définition des facteurs,
- Définition du domaine expérimental,
- Construction du plan d'expériences,
- Expérimentation,
- Analyse des résultats,
- Validation du modèle et des informations obtenues.

Ces différentes étapes sont successivement abordées dans les sections suivantes.

II.2. Objectif et démarche

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, le signal LIBS dépend de différentes variables issues de l'interaction laser/matière, principalement la quantité de matière ablatée et la température du plasma [10, 11]. Cependant, l'influence respective de ces deux paramètres sur la variation d'intensité de signal d'un échantillon à l'autre, donc sur les performances de l'analyse quantitative, est plutôt mal connue.

Plusieurs études déjà publiées suggèrent que les processus d'ablation laser jouent un rôle prépondérant par rapport aux variations de température du plasma [12, 13]. D'autre part, pour l'analyse quantitative par LIBS, une démarche courante consiste à maximiser le rapport signal

sur fond ou signal sur bruit d'une raie donnée en jouant sur le délai de la mesure, ce qui revient à se ramener à des conditions de température électronique proche [14]. L'objectif est maintenant de s'intéresser conjointement à l'ablation laser, au signal LIBS et aux propriétés du plasma au cours du temps et à différentes énergies, afin de caractériser l'équilibre entre l'ablation laser et les processus de chauffage du plasma, et de déterminer ainsi le point de fonctionnement optimum pour l'analyse quantitative par LIBS.

Pour répondre à cet objectif nous avons choisi de mettre en place un plan d'expériences qui sera décrit et interprété dans ce chapitre. Les expériences du plan ont été réalisées sur un échantillon d'acier doux SS59 dont la composition est donnée dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1 Composition de l'échantillon SS59 (%)

Al	B	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	V
0.058	0.008	0.07	0.072	99.5	0.12	0.05	0.018	0.083

II.2.1. Définition des réponses caractérisant l'objectif

Un aspect important dans la procédure d'optimisation est le choix de la réponse la plus adaptée. Puisqu'on cherche à optimiser l'analyse quantitative, notre choix consistera à optimiser l'intensité et la répétabilité du signal ainsi que le rapport signal sur bruit des raies. Et pour pouvoir relier les performances analytiques obtenues aux paramètres physiques de la mesure, volume ablaté et température du plasma, ces deux caractéristiques seront étudiées aussi.

Après avoir défini nos réponses, l'étape suivante sera le choix du plan adapté parmi les nombreux plans permettant de construire les surfaces de réponse.

II.2.2. Choix du plan

Si l'on fait exception des plans pour l'étude des mélanges, les plans les plus utilisés pour les surfaces de réponse sont les plans composites centrés, de Box-Behnken et de Doehlert [15]. Seuls les premiers sont considérés ici.

Les plans composites centrés (CCD) sont les plus utilisés pour l'estimation d'une surface de réponse. Leur construction consiste à ajouter des points étoiles et des points au centre à partir d'un plan factoriel complet. Ils sont largement appliqués en raison de leurs propriétés :

(1) Les CCDs peuvent être exécutés de façon séquentielle. Ils peuvent être divisés en deux sous-ensembles de points ; le premier sous-ensemble estime les effets linéaires et les interactions entre 2 facteurs, tandis que le second sous-ensemble estime les relations non linéaires.

(2) Les CCDs sont très efficaces, en fournissant beaucoup d'informations sur des effets expérimentaux variables pour un petit nombre d'expériences.

(3) Les CCDs sont très flexibles. La disponibilité de trois variétés de CCDs permet leur utilisation dans des régions expérimentales différentes.

Un plan composite centré se décompose en une somme de trois quantités :

- Un plan factoriel complet exprimant les expériences faites par les niveaux extrêmes de chaque facteur (-1 et +1). Pour $K < 4$ (avec K le nombre des facteurs), 2^K est le nombre d'expériences du plan factoriel complet. Pour $K > 4$, il est possible de réaliser une fraction du plan complet afin que le nombre d'expériences n'augmente pas rapidement, dans ce cas on obtient 2^{K-1} expériences.
- Deux points en étoile par facteur qui sont positionnés sur les axes de chacun de ceux-ci à une distance α du centre du domaine ($2K$ expériences).
- n_0 répétitions au centre du domaine expérimental, dédiées à l'analyse statistique.

Donc le nombre d'expériences dans un plan composite centré est : $N = 2^K + 2K + n_0$ (pour $K < 4$)

Et $N = 2^{K-1} + 2K + n_0$ (pour $K > 4$).

Il existe 3 types de plans composites centrés dans la littérature, deux plans dont le domaine expérimental est sphérique pivotant (plan composite inscrit et plan composite rotatif) et un plan qui est appliqué dans un domaine expérimental cubique (plan composite à faces centrées). La différence entre les plans rotatifs et les plans cubiques réside dans le nombre de niveaux par facteur et par la valeur d' α . Le CCD à faces centrées ne nécessite que trois niveaux par facteur tandis que les plans rotatifs ont besoin de cinq niveaux. En augmentant le nombre d'expériences en plans composites centrés rotatifs, l'erreur de prédiction est réduite et une meilleure estimation des effets est obtenue [15, 16]. Par contre les plans à faces centrées sont plus simples à effectuer et moins sujets aux erreurs expérimentales. De plus, un plan dans un domaine cubique est recommandé dans le cas où l'on n'a pas d'a priori sur la localisation des optima cherchés, comme c'est le cas de notre étude.

II.2.3. Définition des facteurs

Les facteurs sont les grandeurs contrôlables soupçonnées d'influer sur les variations des réponses. Tous les facteurs qui peuvent influer sur le processus doivent être soigneusement détectés et examinés. Etant donné que le nombre de facteurs à prendre en compte peut être important, nous avons choisi les paramètres directement accessibles et ajustables par

l'utilisateur, c'est-à-dire principalement ceux de l'ablation laser, ceux de la détection étant plutôt imposés par les conditions initiales du plasma. Notre point de vue est donc celui d'une approche pratique de l'optimisation, visant à apporter des réponses concrètes sur la conception d'un système LIBS, et en particulier celle du système optique de focalisation. Dans notre cas, cinq variables sont considérées comme des facteurs :

- Les paramètres de l'interaction laser-matière sur lesquels l'expérimentateur peut agir : l'énergie d'impulsion, le diamètre du faisceau sur la lentille de focalisation, la distance focale de la lentille de focalisation, la distance lentille-échantillon (LTSD – lens-to-sample distance).
- En ce qui concerne les paramètres temporels de la détection, le délai de l'acquisition par rapport au tir laser et la porte d'intégration du signal, dans le souci de limiter le nombre de facteurs nous n'avons retenu que le premier. La porte a ensuite été fixée arbitrairement à 1/5 du délai. Ainsi, à délai court, lorsque l'émission du plasma est intense et varie rapidement, le signal est intégré sur une courte durée, tandis qu'à délai long, lorsque l'intensité est plus basse et varie plus lentement, on intègre le signal sur une durée plus longue.

Les niveaux de ces facteurs seront fixés après avoir réalisé le montage dédié à ce plan permettant de pouvoir jouer sur ces facteurs, au sein d'un intervalle de variation dont les limites seront précisées. Le montage expérimental est décrit dans les paragraphes suivants.

II.3. Montage expérimental et caractérisation

Un système LIBS est composé d'une source laser, d'un système de mise en forme et de focalisation du faisceau laser et d'un système de détection optique. La figure II.1 montre le schéma du montage expérimental réalisé. Une description détaillée de ce montage est présentée dans les paragraphes suivants. Les caractéristiques de chaque constituant du montage sont décrites dans le Tableau II.2.

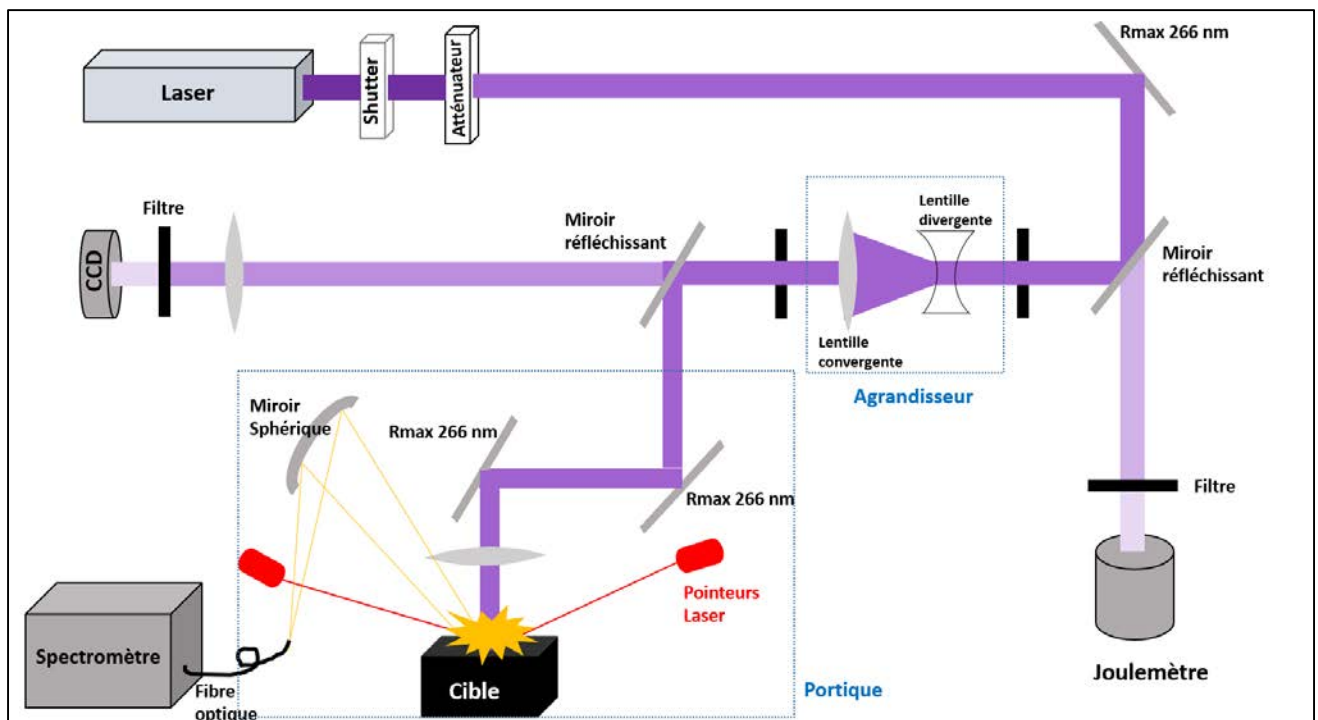


Figure II. 1 Schéma du montage expérimental.

Tableau II.2 Composants du montage LIBS

Composant	Caractéristiques	Références
Laser	<ul style="list-style-type: none"> - laser Nd YAG nanoseconde. - longueur d'onde de 266 nm. - Energie maximale : 20 mJ. - Durée d'impulsion : 6-9 ns. - Taux de répétition : 10 Hz. - Diamètre du faisceau : 8 mm. - Délai de stabilité : 30 minutes. 	INDI-HG (Spectra -Physics- Newport).
Obturateur électrique (shutter)	Composant permettant de contrôler le nombre de tirs laser et pour la sécurité laser lors des réglages.	SH05 et SC10 (Thorlabs)
Atténuateur variable	<ul style="list-style-type: none"> - Constitué d'une lame $\lambda/2$ tournante (avec λ la longueur d'onde du laser) et d'un polariseur. - En fonction de la polarisation toute l'énergie du faisceau ne passe pas dans le montage. 	Atténuateur motorisé STANDA (10MAPF3-ETR-266, OPTON LASER INTERNATIONAL)
Agrandisseur du faisceau	<p>Association d'une lentille divergente et d'une lentille convergente</p> <p>Grandissement : $G = f_c / f_d$</p> <p>(f_c : focale de la convergente ; f_d : focale de la divergente)</p> <p>Ces distances focales seront adaptées au domaine de variation du diamètre du faisceau.</p>	
Platines	Mobiles et contrôlable à distance	LTM 60-50-HSM (Owis)
Spectromètre	<ul style="list-style-type: none"> - Monochromateur de focale 300 mm. - Dispersion du réseau : 3600 traits/mm. - Domaine spectral accessible : 260-470 nm (fenêtre de 27.3 nm pour une acquisition). 	Acton sp2300i

	<ul style="list-style-type: none"> - Largeur de la fente : 0.05 mm. - Pouvoir de résolution : $\lambda/\Delta\lambda = 2180$ - Associé à une fibre optique de diamètre 910 μm collectant la lumière du plasma. (Cette fibre est associée à un miroir sphérique imageant le plasma) 	
Caméra ICCD (Intensified Charge Coupled Device)	Le détecteur associé au monochromateur.	Andor (istar)
Lame de prélèvement	<ul style="list-style-type: none"> - Prélever quelques pourcents du faisceau pour l'envoyer vers le joulemètre. - Pour le joulemètre c'est un miroir qui réfléchit 98% du faisceau et transmet 2%. 	MF-266-50.8-44(Optoprim)
Joulemètre	Reçoit 2% du faisceau	QESP-B-BL-I (GENTEC)
Caméra CCD	<ul style="list-style-type: none"> - Faisceau focalisé par une lentille convergente de même focale que la lentille de focalisation sur l'échantillon. - Associée à un filtre permettant de couper la lumière ambiante. 	BGP-FWB-GRAS20 (Ophir Photonics)
Pointeurs	<ul style="list-style-type: none"> - Les faisceaux des pointeurs se croisent dans le plan focal de la lentille de focalisation. - Lasers de classe 3. 	S2011, S2011-EC (Thorlabs)

II.3.1. Le laser

Le laser impulsionnel utilisé est un laser à solide Nd:YAG pompé par lampes flash fonctionnant en mode déclenché actif grâce à une cellule de Pockels. Il émet à une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm. Le faisceau passe ensuite à travers deux cristaux. Un premier cristal double la fréquence du faisceau laser, nous obtenons alors un faisceau à 532 nm (avec des résidus à 1064 nm). Ce faisceau passe par un second cristal doubleur, ce qui nous donne la longueur d'onde désirée de 266 nm (avec des résidus à 532 nm et 1064 nm). Deux miroirs traités se situent également en sortie du second cristal doubleur, ceux-ci ont le même rôle que les deux premiers miroirs du montage, ils ont été traités pour ne réfléchir que la longueur d'onde de 266 nm, les deux autres longueurs d'onde sont transmises par les miroirs et sont stoppées par des bloqueurs internes au laser, ce qui permet de faire un premier rejet des résidus avant la sortie du faisceau.

La longueur d'onde de 266 nm a été choisie car l'UV est souvent mieux absorbé par un grand nombre de matériaux. Et dans ce domaine le couplage entre l'ablation et l'absorption des photons laser par le plasma est minimale.

II.3.1.1. Carte de contrôle

Une carte de contrôle est un outil utilisé dans le domaine du contrôle de la qualité afin de maîtriser un processus. Elle permet de déterminer le moment où apparaît une cause particulière de variation d'une caractéristique, entraînant une altération du processus. L'objectif de cet outil est de surveiller l'énergie du laser, paramètre de base d'un montage LIBS, et d'intervenir dans le cas de dysfonctionnement provoquant une diminution de la qualité de l'analyse. Les actions correctives sont, quant à elles, le changement de la lampe flash ou des cristaux non linéaires. L'énergie est donc mesurée avant chaque utilisation du laser. Sur la Figure II.2, une première série de mesures comprenant 23 points (de distribution normale), en noir, a servi à construire la carte et donc à définir la valeur moyenne et les limites de surveillance et de contrôle. Les deux séries de points suivantes correspondent à un relevé d'énergie à des intervalles temporels différents.

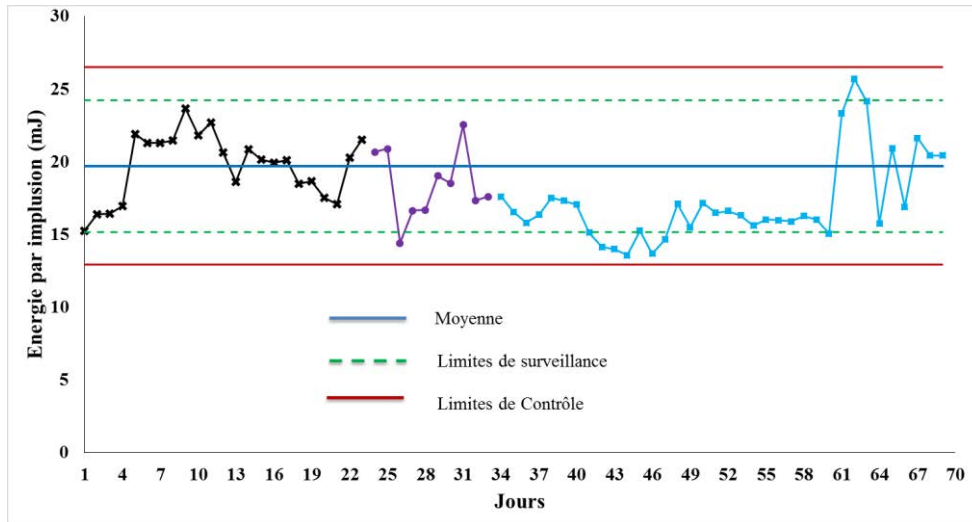


Figure II. 2 Carte de contrôle du laser

D'après cette carte, nous pouvons remarquer qu'il y a une dérive lente entre les jours 5 et 60, puis une augmentation brusque de 10 mJ due au changement des cristaux ce jour-là. L'étape suivante sera l'alignement du chemin optique du faisceau laser.

II.3.1.2. Profil du faisceau

L'observation du profil spatial du faisceau laser nécessite d'atténuer le faisceau avec plusieurs filtres sur le parcours optique pour ne pas endommager la caméra CCD utilisée. Les mesures ont été faites avec une lentille de 500 mm de distance focale et sans agrandissement. Les Figures II.3 et II.4 présentent le profil spatial 2D ainsi que le profil d'intensité selon les axes principaux de l'ellipse ajustant au mieux la tache focale, le grand axe (Beam major) et le petit axe (Beam minor).

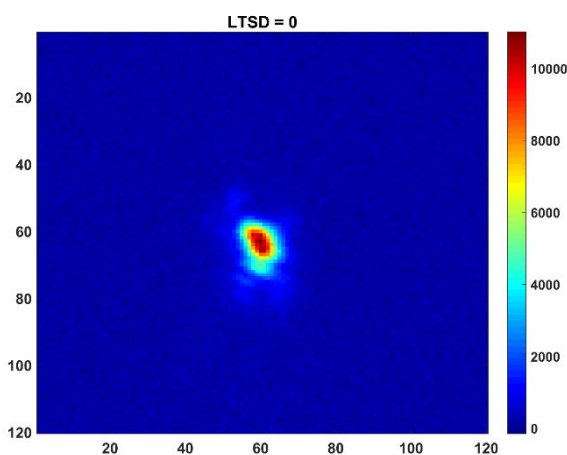


Figure II. 3 Profil spatial 2D du faisceau au point focal de la lentille de 500 mm (LTSD = 0). Les paramètres d'acquisition de la caméra CCD UV sont : Gain = 2 dB ; Temps d'exposition = 10 ms.

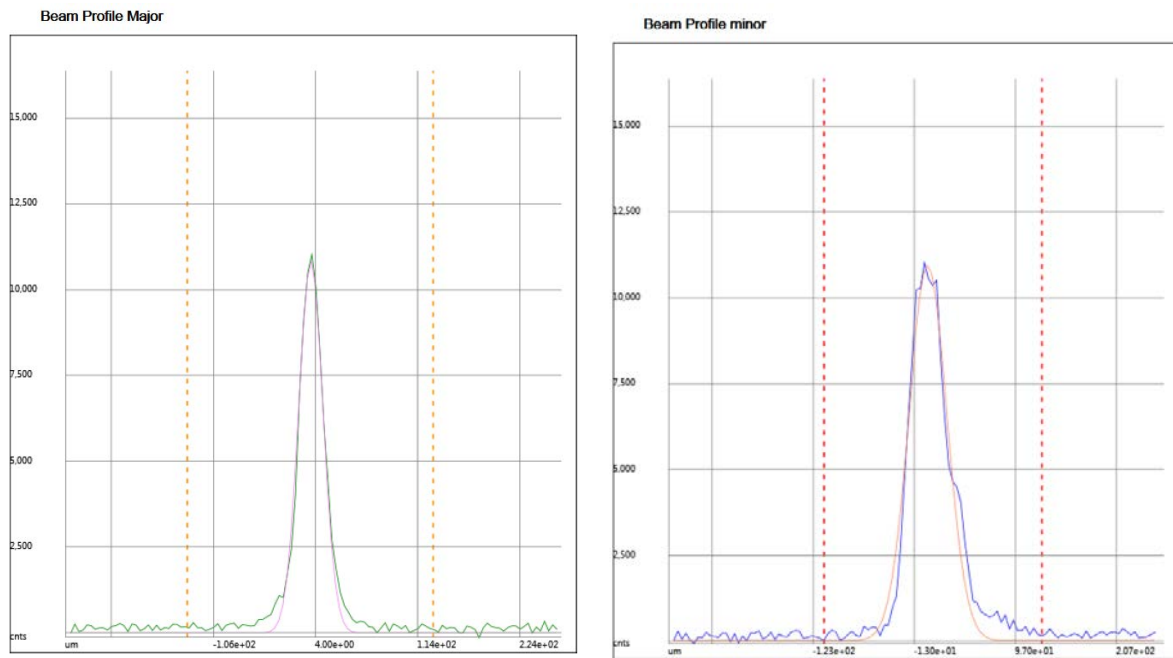


Figure II. 4 Profils d'intensité du faisceau laser au plan focal selon les axes principaux. L'unité en abscisse est le μm .

Nous pouvons remarquer que le profil d'intensité est très proche d'une fonction gaussienne. Le profil spatial s'allonge et se dégrade de part et d'autre du plan focal. Les profils spatiaux 2D du faisceau obtenu à LTSD -1 et +1 sont représentés dans la figure II.5.

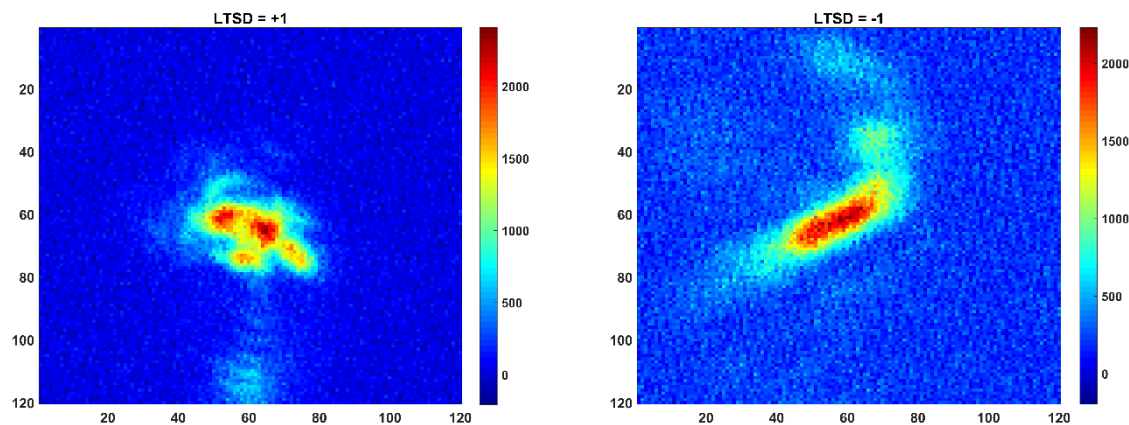


Figure II. 5 Profils d'intensité du faisceau laser pour une LTSD -1 (43mm) et une LTSD +1 (3 mm).

En ajustant une gaussienne aux profils majeur et mineur du faisceau nous pouvons estimer un diamètre du faisceau à $1/e^2$ (correspondant à 13,5 % de l'intensité maximale) pour différentes positions le long de l'axe optique. Compte tenu du profil du faisceau en dehors du plan focal, fort éloigné d'un profil gaussien, cette mesure ne traduit pas la réalité de la distribution d'énergie laser dans un plan donné. Néanmoins, ce diamètre est utilisé comme indicateur

permettant d'évaluer le facteur M^2 du faisceau. Ce facteur M^2 mesure la dégradation de la qualité du faisceau par rapport à un faisceau gaussien TEM_{00} . M^2 est calculé suivant l'équation :

$$M^2 = (\pi\omega_0^2)/(z_0\lambda)$$

Avec ω_0 le rayon du faisceau à $1/e^2$ au point focal, z_0 la distance de Rayleigh et λ la longueur d'onde. La distance de Rayleigh est définie comme la distance, de part et d'autre du plan focal, à laquelle le diamètre à $1/e^2$ du faisceau vaut $\omega_0\sqrt{2}$.

ω_0 est calculé à partir de l'ajustement des diamètres suivant les deux axes majeur et mineur (ϕ_M et ϕ_m) sur la Figure II. 6.

$$\phi = 2\omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}$$

Avec z la distance le long de l'axe optique par rapport au plan focal.

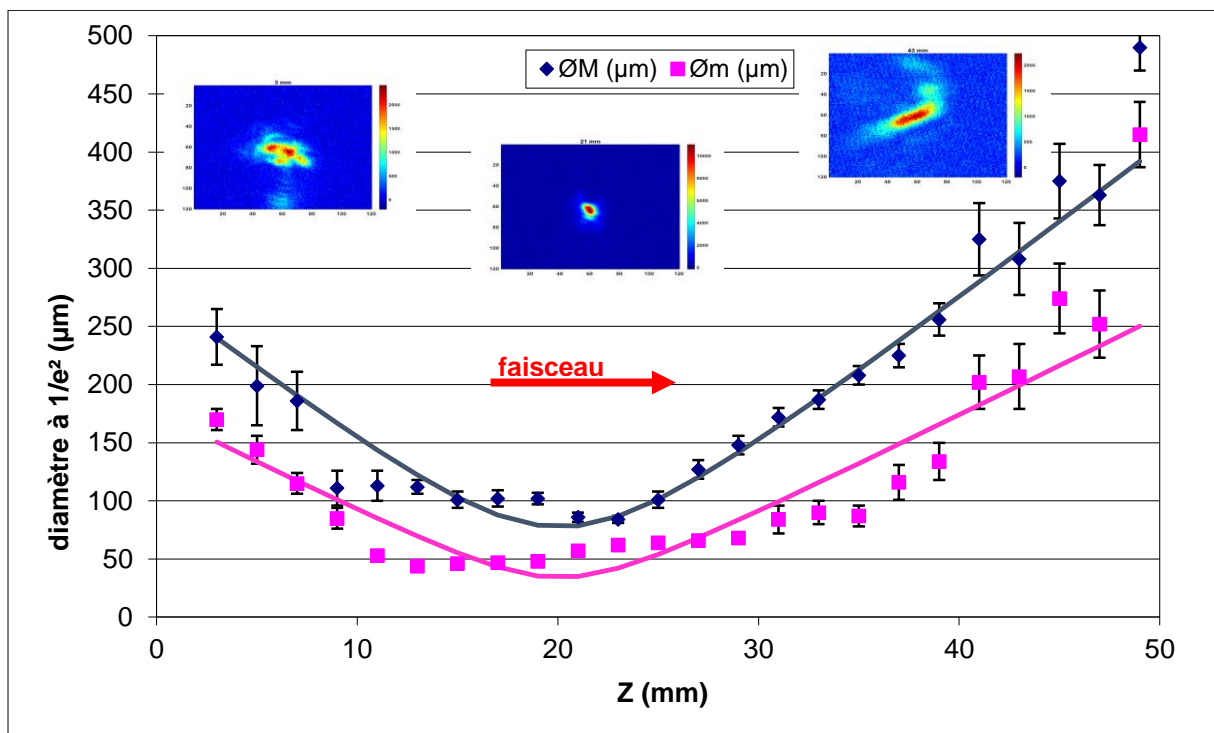


Figure II. 6 Diamètre du faisceau laser en fonction de la position de la caméra CCD, autour du point focal, pour les axes mineur (ϕ_m) et majeur (ϕ_M) du faisceau laser. Le plan focal se situe à $z = 21$ mm.

Nous obtenons ainsi un M^2 de 3.2 à 266 nm.

II.3.2. Mise en forme et focalisation du faisceau laser

Ce paragraphe décrit le chemin du faisceau laser. La Figure II. 7 est une photo du montage expérimental contenant le laser et les composants optiques. Le faisceau laser traverse successivement un obturateur mécanique (Shutter) puis un atténuateur variable à 266 nm. Ensuite, le faisceau se réfléchit sur deux miroirs pour atteindre l'agrandisseur. Puis le faisceau se réfléchit sur un miroir qui transmet 10 % de l'énergie vers la CCD de mesure de profil du faisceau. Le faisceau est atténué avec plusieurs filtres sur le parcours optique pour ne pas endommager la caméra CCD utilisée. Ce même miroir renvoie les 90% restant au portique. Le schéma du portique est détaillé dans la Figure II. 8.

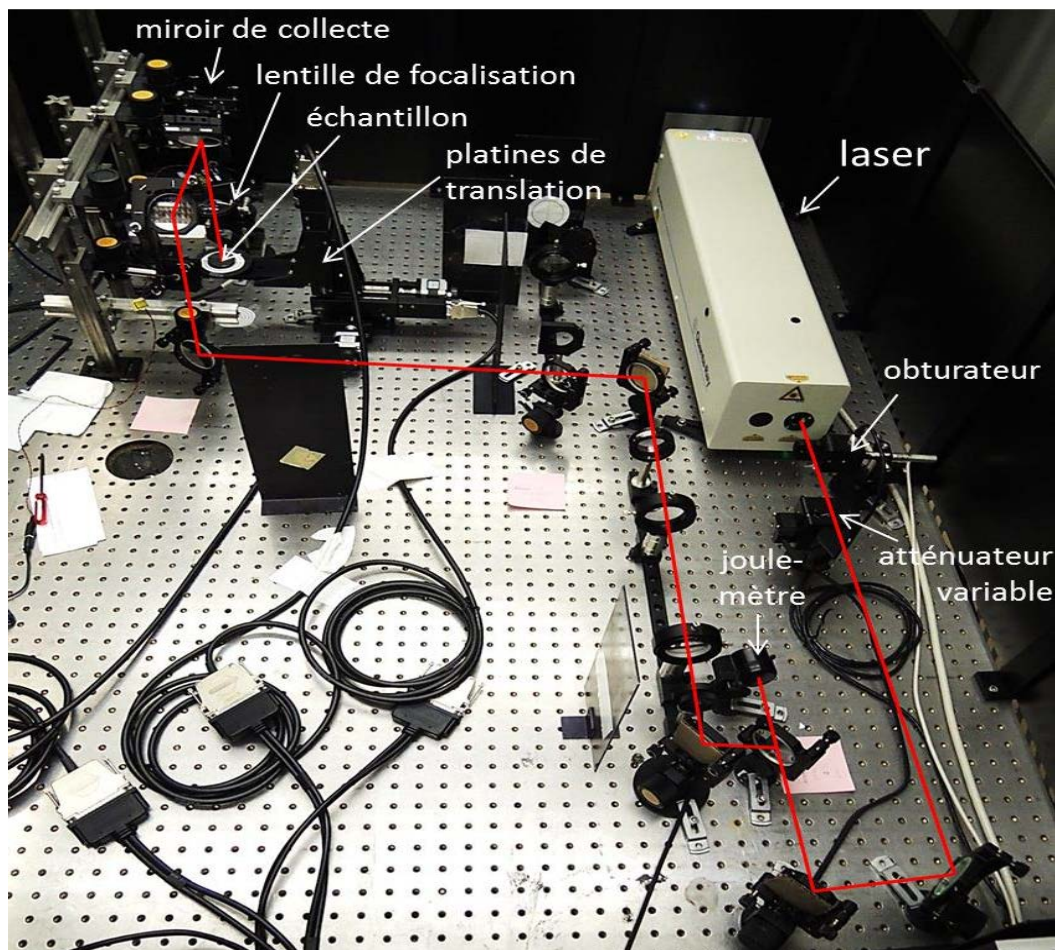


Figure II. 7 Photographie du montage expérimental (le spectromètre n'est pas visible)

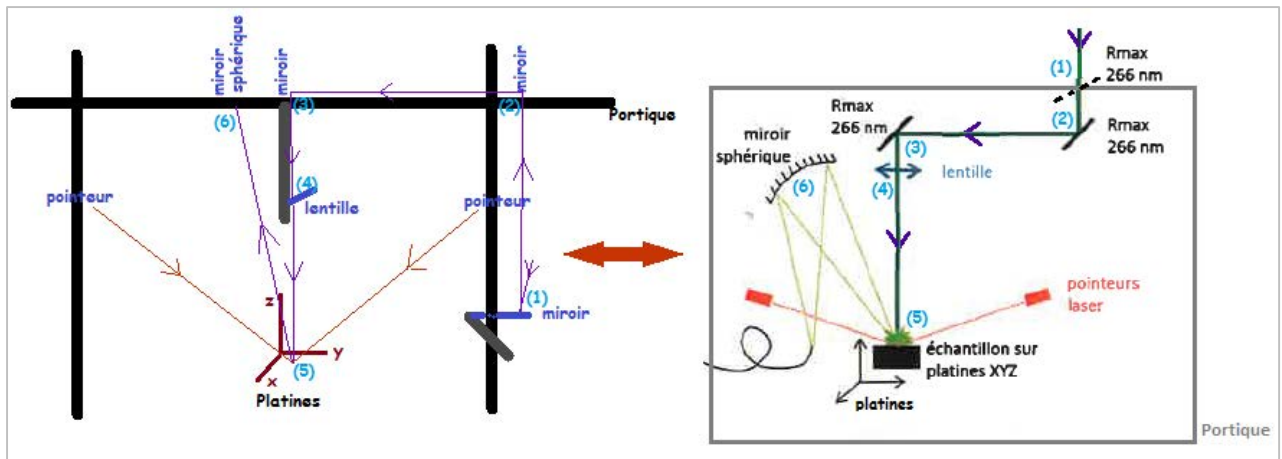


Figure II. 8 Schéma du portique

Afin de déterminer expérimentalement où se trouve le plan focal de la lentille de focalisation, nous choisissons la lentille de focale 100 mm, nous procédons à l'ablation d'un échantillon de cuivre à différentes hauteurs par pas de 0.1 mm. Les cratères produits par ablation laser de 20 tirs sont observés au microscope. Le plan focal correspond à la valeur en Z du plus petit diamètre avec la plus grande profondeur de cratère.

Le dispositif de détection choisi pour obtenir le spectre LIBS est constitué d'un miroir sphérique de focale 100 mm au-dessus de l'échantillon, juste à côté du dernier miroir, injectant la lumière du plasma dans une fibre optique qui la transmettra au spectromètre. La fibre est placée à deux fois la distance focale du miroir. Notre plasma fait moins de 1 mm donc avec une fibre de 910 μm , nous sommes sûr que tout le plasma est récupéré. La taille du plasma est déterminée en imageant le plasma avec une lentille de 100 mm de focale à l'aide d'une caméra sur un moniteur. La meure a été étalonnée en utilisant une mire.

Soit AB la dimension du plasma et A'B' la dimension de l'image.

$$\frac{A'B'}{AB} = \frac{OA'}{OA} = 1$$

OA la distance entre le plasma et la lentille (OA=200 mm) et OA' la distance entre la lentille et l'image su plasma sur la caméra (OA'=200 mm). Et par suite AB= 1mm

Après avoir fait le réglage, il faut déterminer les niveaux de facteurs.

II.4. Détermination des niveaux des facteurs

Dans un plan à surfaces de réponse dans un domaine cubique, chaque facteur nécessite trois niveaux, codés par convention -1, 0 et 1. Les valeurs des facteurs Xi (sans unité) appartiennent

en général à l'intervalle borné $[-1, +1]$. Les bornes de variations des facteurs doivent être définies en tenant compte, si nécessaire, de l'existence de contraintes.

- La valeur du facteur au centre du domaine (0) est désignée par le terme "centre u_0 ".
- L'étendue de la variation est souvent désignée par le terme "pas de variation Δu ".

La valeur minimale prise par chaque facteur u_{\min} est égal à $u_0 - \Delta u$ (-1 dans la matrice d'expériences), sa valeur maximale u_{\max} est égale à $u_0 + \Delta u$ (+1 dans la matrice d'expériences).

II.4.1. Domaine de variation de l'énergie

L'énergie maximale par impulsion laser est de 20 mJ, donc pour garder une marge en cas de baisse d'énergie, nous avons choisi 15 mJ comme limite supérieure du domaine de l'énergie. Nous choisissons 5 mJ comme pas régulier donc 0 correspond à 10 mJ et -1 correspond à 5 mJ.

II.4.2. Domaine de variation du diamètre du faisceau

Les niveaux du diamètre du faisceau sont déterminés par les diamètres des miroirs (50 mm), qui doivent réfléchir la totalité du faisceau avec un angle d'incidence de 45° . Le diamètre du faisceau qui sort du laser vaut 8 mm, et le faisceau diverge naturellement en sortie du laser. L'agrandissement maximal que l'on peut faire est $\times 3$. Les trois niveaux du diamètre du faisceau correspondent donc aux grossissements 1, 2 et 3.

L'agrandisseur est composée d'une lentille divergente de focale -100mm et d'un choix de lentilles convergentes de 200 mm et 300 mm pour agrandir le faisceau $\times 2$ ou $\times 3$. Les deux lentilles sont enlevées lorsque l'on travaille à grossissement 1.

II.4.3. Domaine de variation de la distance focale

Concernant la distance focale de la lentille de focalisation sur l'échantillon, nous allons travailler avec des lentilles de 100mm, 300mm et 500 mm (pas de 200 mm) pour faire varier l'ouverture numérique. Les focales choisies sont aussi représentatives d'un montage courte/standard/moyenne distance en LIBS. Chaque lentille est positionnée sur une platine de translation qui nous permet de faire varier la LTSD sans modifier la position de l'échantillon, fixée par la distance de travail du miroir de collecte de l'émission du plasma. Il nous reste donc à déterminer les domaines de variation de la LTSD et du délai.

II.4.4. Domaine de variation de la distance lentille-échantillon

Le critère utilisé pour délimiter le domaine de variation de la distance lentille-échantillon est le suivant :

- Niveau 0 : l'échantillon est dans le plan focal, le cratère d'ablation laser a un diamètre ω_0 .
- Niveau -1 : l'échantillon est à une distance Δz en aval du plan focal (qui est donc au-dessus de l'échantillon), telle que le cratère d'ablation laser a un diamètre $3\omega_0$.
- Niveau 1 : l'échantillon est à une distance Δz en amont du plan focal (qui est donc à l'intérieur de l'échantillon), telle que le cratère d'ablation laser a un diamètre $3\omega_0$.

L'éclairement à la surface de l'échantillon (en GW/cm^2) est donné par l'expression $I = \frac{E}{\tau \times S}$.

Avec E l'énergie en Joule, τ la durée d'impulsion du laser de 7 ns, et S la surface de la tache au point focale telle que $S = \pi \times \omega_0^2$ avec ω_0 le rayon de la tache (en cm).

Ainsi, la variation d'éclairement induite par la variation de LTSD est proche d'un ordre de grandeur.

L'objectif est de déterminer Δz pour respecter le critère ci-dessus. Nous travaillons avec 3 focales et 3 grandissements, il y a donc 9 configurations possibles.

Le tableau suivant indique le diamètre en cm de la tache dans le plan focal. Ces valeurs ont été extrapolées à partir de la mesure expérimentale de la tache dans le plan focal pour une lentille de 500 mm sans agrandisseur:

Tableau II. 3 Variation du diamètre de la tache de focalisation selon les configurations de focalisation

Grandissement du faisceau	Distance focale		
	100mm	300mm	500mm
x1	14 μm	42 μm	70 μm
x2	7 μm	21 μm	35 μm
x3	5 μm	14 μm	23 μm

L'énergie minimale mesurable par le joulemètre utilisé est de 50 μJ , ce qui correspond à un éclairement de 36 GW/cm^2 dans le cas où le spot laser est le plus petit (focale 100 mm ; agrandisseur X3). Nous supposons que dans ce régime d'éclairement, le diamètre du cratère est approximativement celui du spot laser à la surface [17]. Le tableau suivant indique l'énergie nécessaire pour avoir cet éclairement dans toutes les configurations :

Tableau II 4 Variation de l'énergie d'impulsion selon les configurations de focalisation

Grandissement du faisceau	Distance focale		
	100mm	300mm	500mm
x1	392 μ J	3,53 mJ	9,8 mJ
x2	98 μ J	882 μ J	2,45 mJ
x3	50 μ J	392 μ J	1,06 mJ

Ensuite, pour déterminer Δz , le diamètre et la profondeur de cratères réalisés en 20 tirs dans un étalon de cuivre (CT3) ont été mesurés par microscopie optique en différentes positions par rapport au plan focal. Un exemple de cratère vu au microscope est illustré dans la Figure II.9.

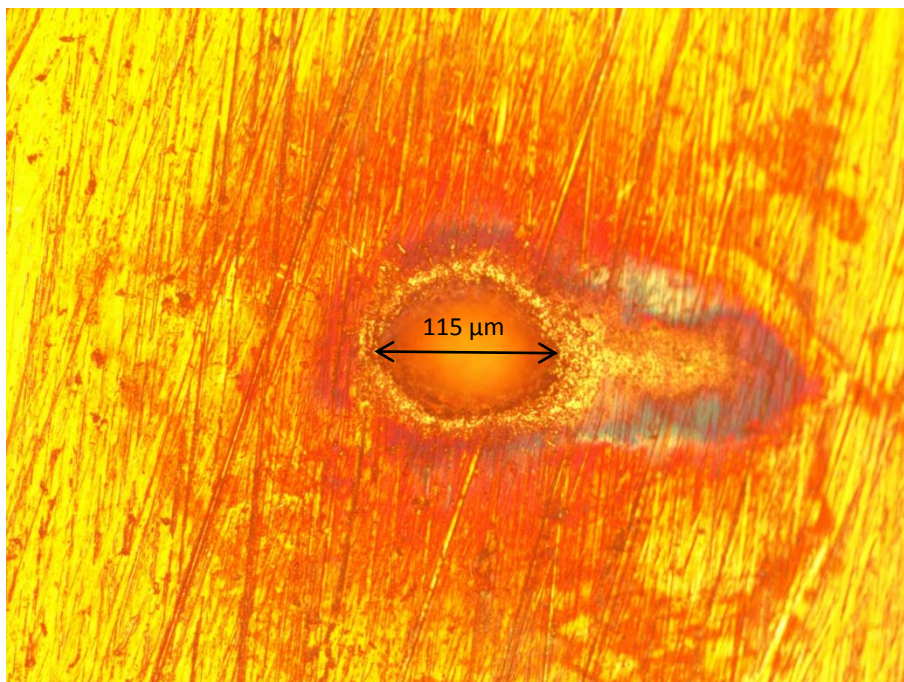


Figure II. 9 Vue au microscope d'un cratère réalisé en 20 tirs laser dans du cuivre au point focal avec une lentille de 300 mm sans grandissement et une énergie de 3.53 mJ.

La profondeur est estimée par différence de mise au point avec une incertitude de 1 à 2 μ m. La figure II.10 montre quelques exemples de résultats pour différentes configurations. Dans tous les cas le diamètre passe par un minimum dans le plan focal, et la profondeur par un maximum en $z = 0$. Nous mesurons ainsi expérimentalement Δz en fittant le diamètre pour les neuf configurations. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II.5.

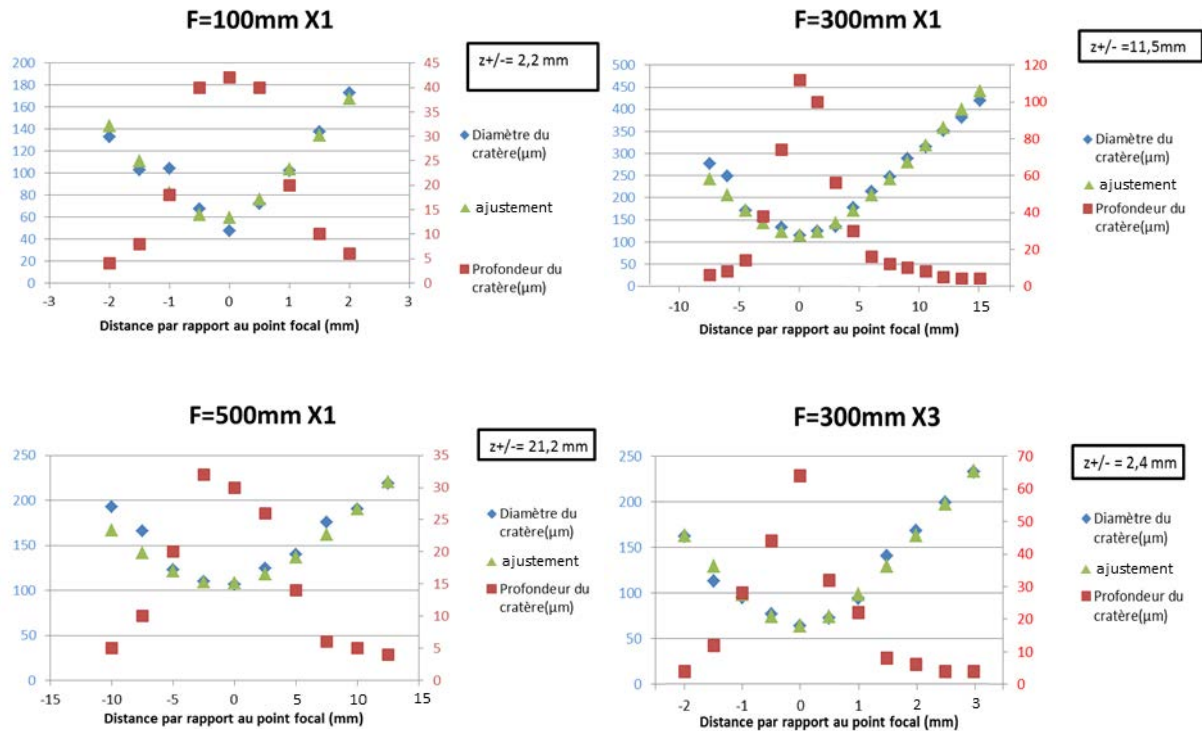


Figure II. 10 Diamètre et profondeur des cratères produits par ablation laser d'un échantillon de cuivre (CT3) en 20 tirs, pour différentes configurations de focalisation.

Tableau II.5 Domaine de variation de la LTSD selon la configuration de focalisation.

Grandissement du faisceau	Distance focale		
	100mm	300mm	500mm
x1	$\pm 2,2 \text{ mm}$	$\pm 11,5 \text{ mm}$	$\pm 21,2 \text{ mm}$
x2	$\pm 1,47 \text{ mm}$	$\pm 4,4 \text{ mm}$	$\pm 7,3 \text{ mm}$
x3	$\pm 0,37 \text{ mm}$	$\pm 2,4 \text{ mm}$	$\pm 4,75 \text{ mm}$

II.4.5. Domaine de variation du délai

En ce qui concerne le domaine de variation du délai de la mesure, il dépend non seulement de la configuration de focalisation mais aussi de la LTSD et de l'énergie de l'impulsion. Il a donc fallu le déterminer pour toutes les lignes du plan d'expériences (Tableau II.6), juste avant les acquisitions proprement dites. Nous avons adopté un critère, explicité ci-après, ne dépendant pas de la configuration et basé sur l'émission intégrée du plasma.

La caméra intensifiée utilisée ne permet pas de générer des portes temporelles inférieures à 100 ns, ce qui nous impose un délai minimal de 500 ns. Nous avons donc fixé arbitrairement ce délai comme délai minimal (niveau -1) pour l'expérience donnant l'intensité du signal la plus faible. Nous avons identifié l'expérience ($E=5\text{mJ}$, agrandisseur $\times 1$, $f=500$, $LTSD=-1$ et $d\text{élai}=+1$) du plan d'expériences comme étant a priori la plus défavorable de ce point de vue. Nous avons ensuite mesuré l'évolution temporelle du signal du Mn pour cette expérience, représentée sur la Figure II. 11, et déterminé le délai maximal (niveau 1) comme étant le délai à partir duquel l'on atteint un plateau. Ce délai a été estimé à $3\ \mu\text{s}$, soit en l'occurrence 6 fois le délai minimal. Quant au délai intermédiaire (niveau 0), pour échantillonner correctement la décroissance du signal il a été fixé comme étant la moyenne géométrique des deux précédents, soit $\sqrt{6}$ fois le délai minimal. Enfin, nous avons mesuré l'intensité I_0 du signal du Mn intégrée sur toute la durée d'émission du plasma, soit avec un délai de 0 ns et une porte fixée arbitrairement à $100\ \mu\text{s}$. Toujours pour l'expérience de la figure II.11, nous avons ainsi obtenu $I(d_{\text{min}}) = I_0/35$.

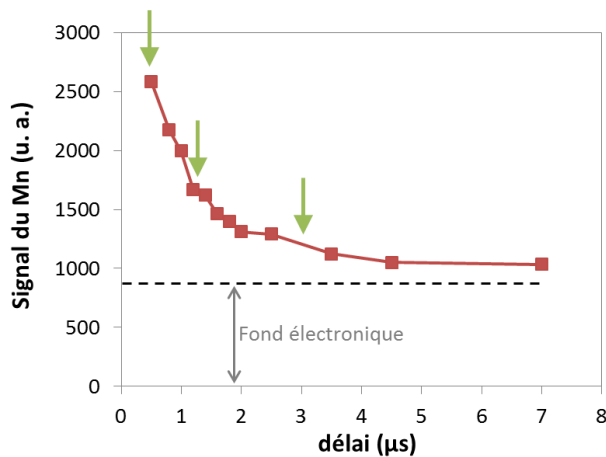


Figure II. 11 Evolution temporelle du signal du Mn pour l'expérience ($E=5\text{mJ}$, agrandisseur $\times 1$, $f=500$, $LTSD=-1$ et $d\text{élai}=+1$). Pour chaque point la durée de la porte d'intégration est égale à $1/5$ du délai. Les flèches vertes indiquent les niveaux retenus pour le délai de la mesure.

A partir de ces mesures nous avons défini les critères suivants pour déterminer le domaine de variations du délai, critères qui ne dépendent pas de l'expérience :

- Niveau -1 : d_{min} tel que $I(d_{\text{min}}) = I_0/35$, I_0 étant l'intensité mesurée avec un délai de 0 ns et une porte de $100\ \mu\text{s}$.
- Niveau 0 : $d_0 = d_{\text{min}}\sqrt{6}$

- Niveau 1 : $d_{\max} = 6.d_{\min}$

II.5. Acquisition des données

Une fois les domaines de variation déterminés, les expériences ont été réalisées. Notre plan d'expériences à 5 facteurs à 3 niveaux consiste en un modèle à $2^{5-1} + 2 \cdot 5 + 6 = 32$ expériences en tout, effectuées dans un ordre aléatoire, parmi lesquelles 6 répétitions au centre du domaine expérimental. Pour chacune d'entre elles, 9 répliques du signal ont été enregistrées afin de déterminer sa répétabilité. La Figure II. 12 montre quelques exemples de spectres obtenus, moyennés sur les 9 répliques, ainsi qu'une photo de l'échantillon SS59 à l'issue du plan d'expériences.

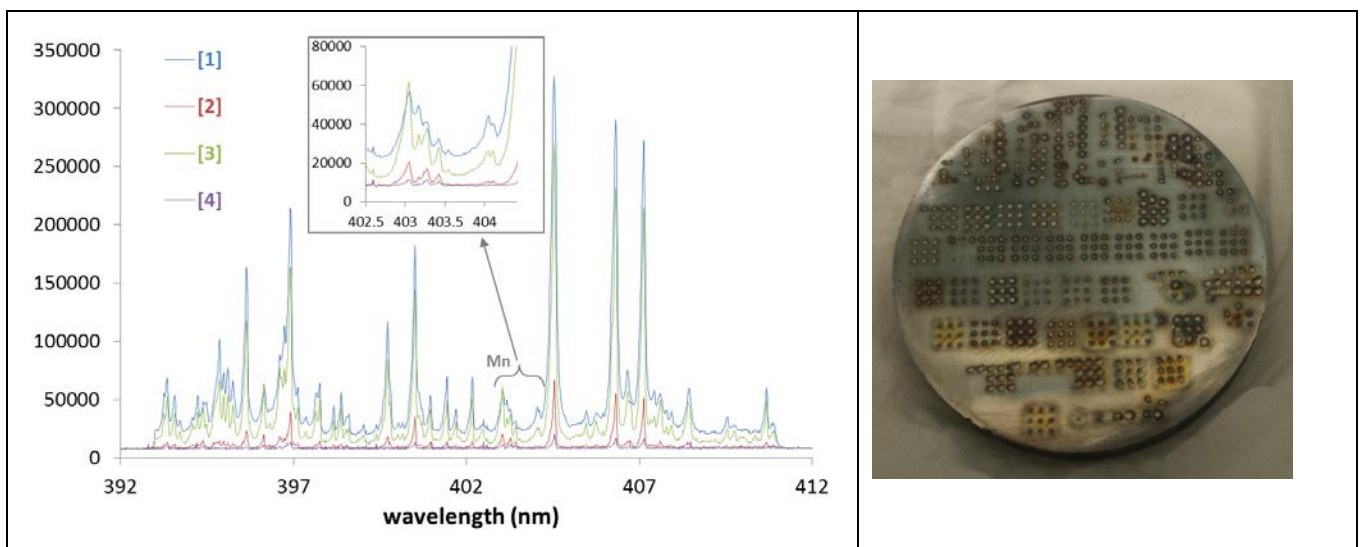


Figure II. 12 Exemples de spectres obtenus dans différentes configurations, et photographie de l'échantillon SS59 après les acquisitions du plan d'expériences. L'insert montre un zoom sur le triplet du Mn autour de 403 nm. [1] 15 mJ ; f = 100 ; x3 ; $d_{\min} = 0.7 \mu\text{s}$; LTSD -1. [2] 10 mJ ; f = 300 ; x2 ; $d_0 = 3.25 \mu\text{s}$; LTSD 0. [3] 15 mJ ; f = 500 ; x3 ; $d_{\min} = 2 \mu\text{s}$; LTSD 1. [4] 15 mJ ; x1 ; f = 500 ; $d_{\max} = 12 \mu\text{s}$; LTSD 1.

Les caractéristiques des cratères (diamètre, profondeur, volume) ont été déterminées par profilométrie interférométrique. 5 cratères parmi les 9 réalisés ont été mesurés. La figure II.13 montre les résultats obtenus pour les 32 expériences. La répétabilité de l'ablation a pu être estimée à partir des 6 répliques au centre du plan d'expériences. Elle est de l'ordre de 1 % pour le diamètre, 8 % pour la profondeur et 4 % pour le volume.

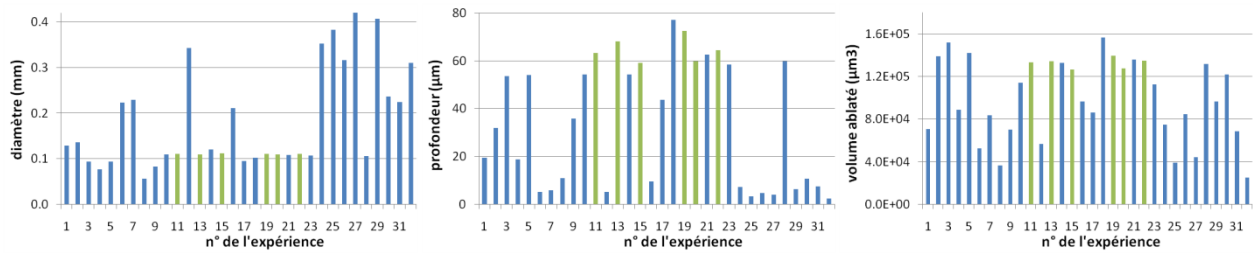


Figure II. 13 Diamètre, profondeur et volume des cratères pour les différentes expériences. Les barres en vert sont les 6 répliques au centre du domaine expérimental.

Les réponses suivantes seront étudiées : volume ablaté, température du plasma, intensité, répétabilité du signal LIBS et rapport signal/bruit (RSB).

- Le volume ablaté est mesuré à l'aide d'un profilomètre interférométrique en lumière blanche (Bruker, ContourGT1) équipé d'un objectif $\times 20$ ayant une résolution latérale de $0,67 \mu\text{m}$ et une résolution en profondeur inférieure au nanomètre.

- Pour la mesure de l'intensité, le triplet du manganèse autour de 403 nm ($403.076\text{-}403.307\text{-}403.449 \text{ nm}$) est choisi pour la mesure de l'intensité en faisant la somme du maximum des trois raies. Les raies de manganèse ont été choisies pour éviter les problèmes liés à l'auto-absorption.

- Le choix des raies de fer, élément majoritaire de l'échantillon, pour la construction des droites de Boltzmann permettant de déterminer la température est très difficile à cause des problèmes d'interférences et d'auto-absorption. Cette mesure est remplacée par la mesure du rapport de 2 raies de manganèse ayant des énergies supérieures différentes, considéré comme un indicateur de température. La raie à 403.076 nm ($E_k = 3.07 \text{ eV}$) ainsi que la raie à 404.136 nm ($E_k = 5.18 \text{ eV}$) ont été choisies. Ainsi, cet indicateur ($I_{403.076}/I_{404.136}$) augmente lorsque la température du plasma diminue.

- La répétabilité est une grandeur importante en chimie analytique car elle impacte directement sur la qualité du résultat quantitatif. Par conséquent la RSD (Relative Standard Deviation) du signal du manganèse est incluse dans les réponses du plan. Elle est déterminée à partir des 9 répliques enregistrées pour chaque expérience.

- La limite de détection est la plus petite concentration pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable. $LDD = 3 \times h \times R$ avec

- h l'écart type moyen du signal dans une fenêtre spectrale où il n'y a pas de raies de part et d'autre de la longueur d'onde de l'analyte (dans notre cas les raies de manganèse).

- R le facteur de réponse quantité/signal, exprimée en quantité matière/hauteur.

$$R = \frac{\text{Concentration } (C)}{\text{Intensité } (I)}$$

- C et I la concentration et l'intensité de la raie de l'analyte à doser.

Par suite, $LDD = 3 \times \sigma \times \frac{C}{I} = 3C/RSB$ [18]. Le rapport signal/bruit va donc en être le critère d'évaluation de la LDD et est défini comme l'intensité du signal divisée par l'écart type du bruit.

Les données du plan d'expérience ont été traitées en utilisant le logiciel JMP. Le plan complet avec les réponses est présenté dans le tableau ci-dessous.

Tableau II 6 Plan d'expériences incluant tous les facteurs et les réponses (les indications - ; + ;0 représentent les codes du niveau (-1 ; 0 ; +1))

Configuration	Energie (mJ)	Diamètre du faisceau (mm)	Distance focale (mm)	LTSD (mm)	Délai (µs)	Volume ablaté (µm ³)	Intensité (u.a)	Indicateur température	RSD	RSB
-----	5	8	100	-2.2	-0.7	28542.136	3174.670	3.47	3.855	19.032
----++	5	8	100	2.2	4.2	70656.249	3830.520	10.17	5.865	51.392
--++++	5	8	500	-21,2	3	30776.524	489.0321	6.435	20.207	6.505
---+--	5	8	500	21,2	0.5	44289.545	1897.556	6.52	8.525	13.962
-0000	5	16	300	0	2.5	86235.682	896.330	5.91	6.691	16.187
-+----	5	24	100	-0.37	3	36349.719	0			
-+--+	5	24	100	0.37	1.2	70395.582	2759.192	3.95	5.338	27.162
-++--	5	24	500	-4.75	1	39278.882	1236.751	5.81	9.568	15.794
-++++	5	24	500	4.75	9	68384.270	448.942	11.269	22.074	5.182
0-000	10	8	300	0	2.5	113947.312	2173.883	4.74	10.419	17.832
00-00	10	16	100	0	1.75	151845.165	4091.946	6.71	3.422	31.216
000-0	10	16	300	--4.4	2.5	56532.197	2066.131	8.1	15.404	23.113
0000-	10	16	300	0	1.3	112521.4	2874.896	5.46	9.005	26.906
0	10	16	300	0	3.25	133223.448	2675.583	7.63	6.641	30.203
0	10	16	300	0	3.25	134132.027	2889.960	7.09	9.956	38.671
0	10	16	300	0	3.25	126780.941	2877.906	7.23	5.064	38.071
0	10	16	300	0	3.25	139340.872	2582.917	8.91	7.493	42.842
0	10	16	300	0	3.25	127432.88	2818.993	6.92	9.906	44.295
0	10	16	300	0	3.25	135031.72	2778.065	7.4	7.577	38.282
0000+	10	16	300	0	7.8	135785.016	1372.059	8.937	6.868	15.463
000+0	10	16	300	4.4	2.5	96538.805	6829.915	5.7	5.828	59.407
00+00	10	16	500	0	2.5	131661.208	2572.214	5.369	10.101	24.699
0+000	10	24	300	0	2.5	156547.630	2996.143	4.51	15.252	27.579
+----+	15	8	100	-2.2	6	83802.997	3937.599	10.65	8.002	56.385
+---+-	15	8	100	2.2	1	139085.254	7786.926	1.83	3.259	12.920
+--+--	15	8	500	-21,2	2	84643.462	6120.701	4.441	8.733	45.904
+----+	15	8	500	21,2	12	96446.979	978.322	7.784	9.134	15.150
+0000	15	16	300	0	1.25	133003.611	4173.880	4.81	5.194	24.202
++----	15	24	100	-0.37	0.7	88677.862	3905.339	3.27	4.421	34.069
++---+	15	24	100	0.37	9	142199.512	4842.156	12.465	5.818	68.935
+++--+	15	24	500	-4.75	10.2	74907.165	1136.157	9.686	34.851	19.733
++++--	15	24	500	4.75	2	121862.797	7204.388	4.28	3.365	49.734

II.6. Résultats

II.6.1. Analyse mathématique des résultats

Une série de tests statistiques va maintenant être menée pour juger de la qualité du modèle obtenu. L'analyse mathématique consiste à estimer, grâce à la méthode des moindres carrés, les p coefficients du modèle et les N résidus, à savoir les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs prévues par le modèle pour chacune des réponses du plan d'expériences.

Le principe de l'exploitation est simple : il consiste à calculer les coefficients du modèle polynomial ; plus la valeur absolue du coefficient est élevée, plus le terme correspondant (facteur simple ou interaction) sera influent sur la réponse étudiée. Un modèle polynomial prenant en compte toutes les interactions a été utilisé. Il s'agit d'un polynôme de degré 2 d'équation :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j$$

Y représente la réponse à modéliser, b_0 est la constante du modèle qui sert à estimer la réponse Y lorsque les valeurs de tous les facteurs sont fixées à zéro (centre du domaine). x_i et x_j sont les valeurs des facteurs et b_i , b_{ij} sont les coefficients du polynôme à estimer.

Chaque point expérimental apporte une valeur de Y . Ainsi, à la fin du plan, nous obtenons un système de n équations correspondant aux n expériences. Ce système peut être écrit sous forme matricielle :

$$Y = X \times B + E$$

Où :

- Y est le vecteur des réponses.
- X est la matrice des facteurs.
- B est le vecteur des coefficients.
- E est la matrice des résidus.

L'estimation des coefficients à partir de la méthode de moindres carrés fait appel à l'équation matricielle suivante :

$$B = (X^t X)^{-1} X^t Y$$

Où X^t est la matrice transposée de X . Dans la théorie des plans d'expériences, on appelle :

$(X^t X)^{-1}$: matrice de dispersion et $(X^t X)$: matrice d'information.

Les réponses prédites par le modèle sont ensuite calculées à partir de la relation :

$$\hat{Y} = X \times B$$

La variation d'une réponse est alors expliquée par les contributions apportées par chacun des facteurs au modèle. Ces contributions sont ordonnées par ordre croissant de leur p-value sous forme d'un diagramme de bâtons nommé le diagramme de Pareto. La p-value est la probabilité qu'un coefficient soit négligeable. Par exemple, si un coefficient possède une probabilité inférieure à 0.0001, il y a moins de 1 chance sur 10000 que le coefficient associé soit égal à 0. Donc son effet est significatif et il faut le conserver dans le modèle. De faibles valeurs de cette probabilité (la limite haute retenue est souvent de 10 %) indiquent la bonne significativité du coefficient du modèle.

Il est alors possible de déterminer quels sont les coefficients à conserver. Ainsi en utilisant ce diagramme nous pouvons déterminer les facteurs qui expliquent plus de 90% de la variation de la réponse.

Les réponses estimées (calculées par ces facteurs) peuvent alors être représentées graphiquement en fonction des réponses mesurées (expérimentales). Si le nuage de points est aligné sur la droite d'équation $y = x$, alors les valeurs calculées par le modèle sont très proches des valeurs mesurées et le modèle sera descriptif.

Pour confirmer ce résultat, il faut procéder à une analyse statistique. Cette analyse est divisée en trois étapes :

- Le résumé d'ajustement.
- L'analyse de la variance.
- L'analyse statistique des résidus ou bien le défaut d'ajustement [19].

II.6.2. Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique représente une aide à l'interprétation des résultats. Cette analyse doit nous permettre de porter un jugement sur la qualité descriptive du modèle.

La corrélation entre la réponse prédite et la réponse observée est mesurée à partir du coefficient de détermination R^2 .

R^2 traduit la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée.

Il est défini comme le ratio suivant :

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2} = \text{SCEMC} / \text{SCEMM}$$

Avec y_i les valeurs des mesures, \hat{y}_i les valeurs prédites et \bar{y}_i la moyenne des mesures.

$\sum (y_i - \bar{y}_i)^2$: somme des carrés des écarts à la moyenne des réponses mesurées (SCEMM) ou bien autrement dit c'est la somme qu'il faut expliquer.

$\sum (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$: somme des carrés des écarts à la moyenne des réponses calculées (SCEMC) ou bien la somme expliquée par le modèle [20].

Le principal défaut du R^2 est de croître avec le nombre de variables explicatives. Or, on sait qu'un excès de variables produit des modèles peu robustes. C'est pour éviter cela que le coefficient de détermination **R^2 ajusté** a été introduit. Ce coefficient tient compte du nombre de variables. Il est calculé par la formule suivante :

$$R^2_{aj} = 1 - \frac{\text{SCR}/V_r}{\text{SCEMM}/V_m}$$

Avec :

- $\text{SCR} = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$ (somme des carrés des résidus ou différences entre observées et prédites).
- V_r : nombre de degrés de liberté des résidus.
- V_m : nombre total de degrés de liberté.

Maximiser le R^2 ajusté revient donc à minimiser l'erreur quadratique moyenne, égale à SCR/V_r .

Les différents coefficients du modèle peuvent aussi être analysés statistiquement. L'hypothèse nulle (H_0) est alors étudiée pour chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls.

Les modèles établis sont des modèles de prévision valables dans le domaine d'étude déterminé précédemment. Ces modèles déterminent les effets des facteurs sur chaque réponse. Pour illustrer la variation de la réponse en fonction de chaque facteur, il faut regarder le diagramme des effets qui indiquent les effets principaux (du premier ordre) des facteurs.

Le profileur permet d'analyser tous les facteurs de manière interactive, et de trouver les paramètres optimaux pour une ou plusieurs réponses à l'aide des fonctions de désirabilité.

La désirabilité représente le degré d'accord entre la tendance voulue pour chaque réponse du plan (maximisation, minimisation, optimum) et le niveau des réponses calculées par le modèle. Les profils de désirabilité consistent en une série de graphiques, un pour chaque variable

indépendante, qui produisent les réponses prévues les plus désirables sur les variables dépendantes. La fonction de désirabilité varie entre 0 (indésirable) et 1 (très désirable).

II.6.3. Volume ablaté

Puisque le délai n'influe pas sur le volume ablaté, nous pouvons améliorer le modèle en éliminant les coefficients du délai et des interactions contenant le délai comme facteur et recalculer le modèle. Les résultats sont donnés dans la figure II.14.

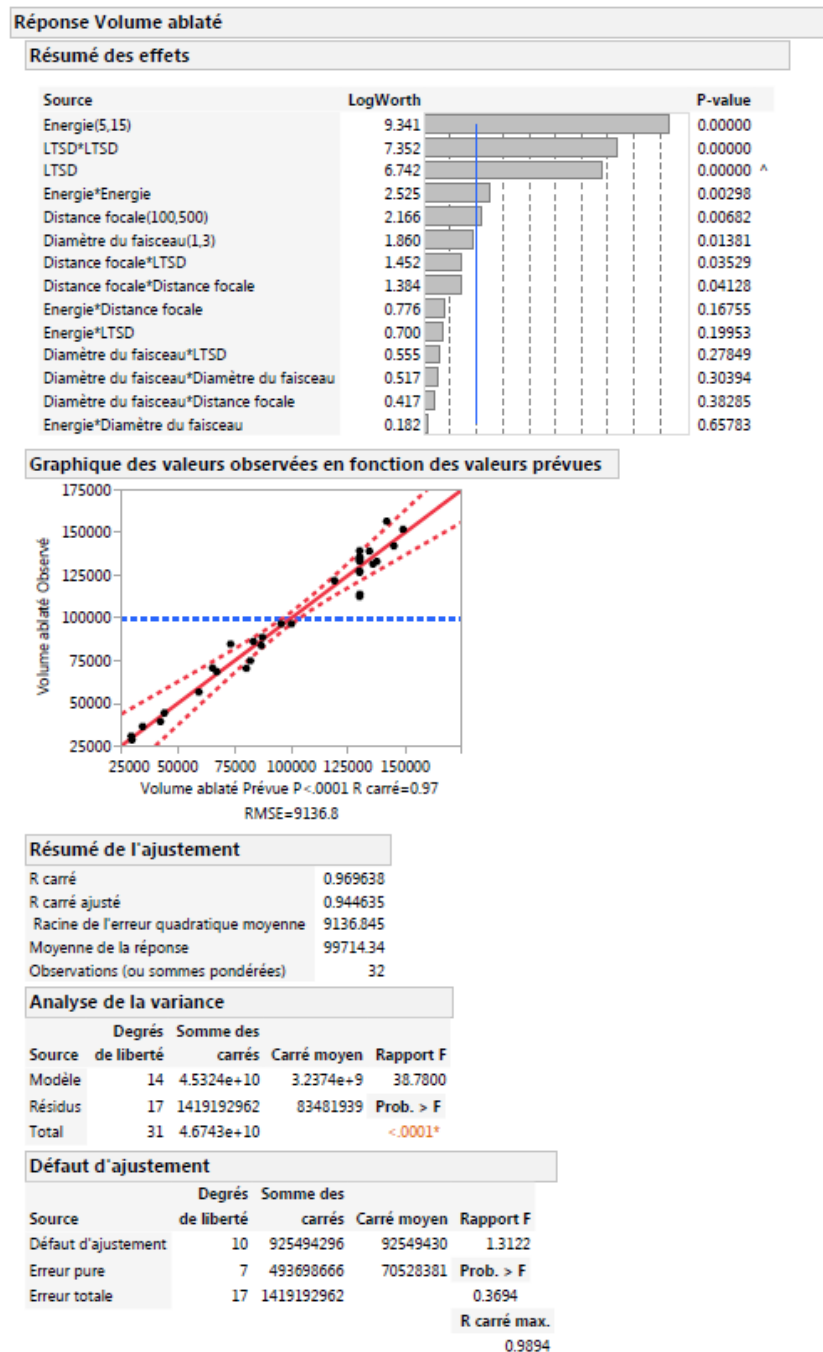


Figure II. 14 Modèle du volume ablaté

Si nous conservons une p-value inférieure à 0.01, les paramètres les plus influents sont les suivants : l'énergie, la LTSD et la distance focale. De même les termes quadratiques de l'énergie et de la LTSD sont significatifs.

Les degrés de liberté, la somme des écarts à la moyenne totale, du modèle et des résidus sont représentés dans la rubrique de l'analyse de variance. Le carré moyen est le rapport des sommes des carrés sur les degrés de liberté correspondants. Le ratio du carré moyen du modèle par rapport à celui des résidus est désigné par le rapport de Fisher (F de Fisher). Plus ce rapport est élevé, plus la variance de la réponse est liée à celle des facteurs et non pas au hasard. Donc nous avons intérêt à avoir un rapport élevé. Ce rapport est associé à une probabilité qui doit être la plus faible possible : c'est la probabilité que la variance du modèle soit de l'ordre de grandeur de la variance des erreurs. La probabilité représentée dans la rubrique de l'analyse de variance, inférieure à 0.0001, est satisfaisante.

Pour confirmer que le modèle décrit bien les variations des réponses, il faut s'assurer que les résidus ne sont pas anormalement élevés. La normalité de la distribution des résidus est une hypothèse importante de la méthode des moindres carrés. La somme des carrés des résidus (Erreur Totale) peut être partagée en deux composantes : l'erreur pure et le défaut d'ajustement. En divisant les sommes des carrés par leur nombre de degrés de liberté nous obtenons leur variance. Le rapport de Fisher est alors calculé comme précédemment en divisant les variances. Nous avons intérêt à ce que la différence entre ces deux variances ne soit pas grande, donc un rapport F proche de 1 et par conséquent une grande probabilité. La probabilité représentée dans la rubrique du défaut d'ajustement ($P=0.37$) est satisfaisante.

Pour pouvoir interpréter l'effet de chacun des paramètres, il faut traiter les estimations des coefficients triés (Figure II. 15) ainsi que les profils de désirabilité. La rubrique qui donne la valeur des coefficients du modèle (Estimation des coefficients triés) comprend 4 colonnes présentées ci-dessous :

- L'estimation représente la valeur du coefficient.
- L'erreur standard est l'écart-type du coefficient.
- Le t ratio est le rapport coefficient/écart-type (t de Student).
- La probabilité que le coefficient soit nul (p-value) est représentée par la dernière colonne.

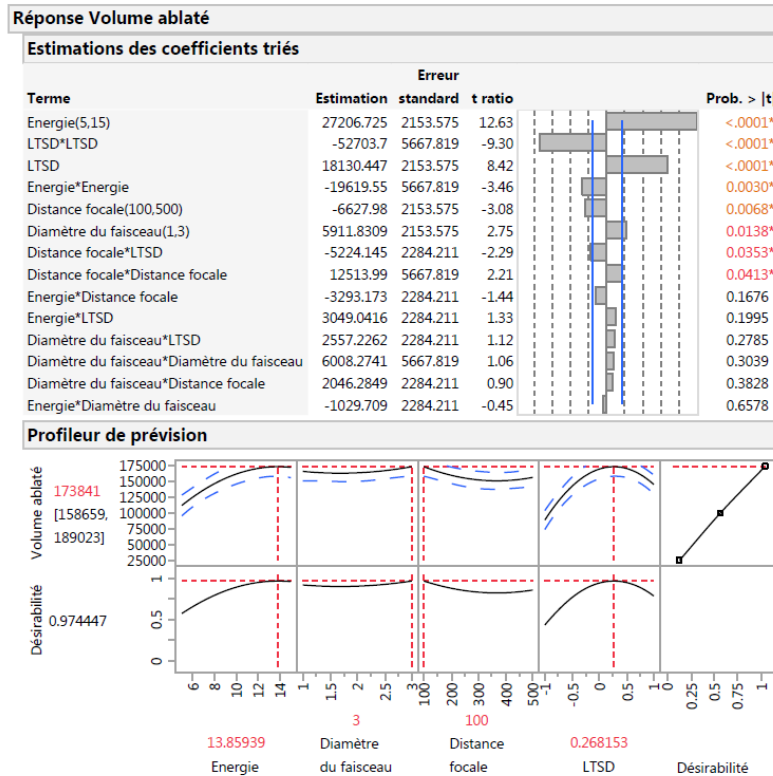


Figure II. 15 Estimation des coefficients et fonction de désirabilité du volume ablaté

En analysant les profils de désirabilité, nous pouvons remarquer que le volume ablaté augmente avec l'énergie pour arriver à un maximum vers 13 mJ puis il semble se stabiliser. Ceci indique une diminution de l'efficacité d'ablation lorsque l'énergie augmente. Cette observation est cohérente avec les travaux précédents de Picard et al [21]. Plusieurs phénomènes sont susceptibles de limiter l'efficacité d'ablation.

A très fortes fluences, un plasma atmosphérique dense se forme au-dessus du plasma métallique. Et du fait de l'absorption partielle (voire totale) du rayonnement laser par le plasma en expansion, par le phénomène de Bremsstrahlung inverse, la totalité de l'impulsion n'atteint pas la surface ce qui limite l'interaction laser-cible. La partie de l'énergie de l'impulsion qui atteint la surface contribue ainsi à l'ablation, tandis que l'autre partie contribue à la création et à l'échauffement du plasma. Dans ces conditions l'efficacité d'ablation sature, ce qui se traduit par un volume constant lorsque l'énergie augmente [22, 23].

De plus, quand l'énergie augmente, le cratère devient de plus en plus profond et le plasma se forme au fond de celui-ci. Le plasma étant confiné à l'intérieur, sa densité augmente et son expansion est modifiée. Cela induit une modification de la propagation du faisceau laser vers

la surface de l'échantillon. A cela s'ajoute le fait qu'une partie de la matière ablatée se condense sur les parois les plus froids du cratère ou elle ne peut pas être éjectée. Tous ces phénomènes limitent le volume ablaté [21].

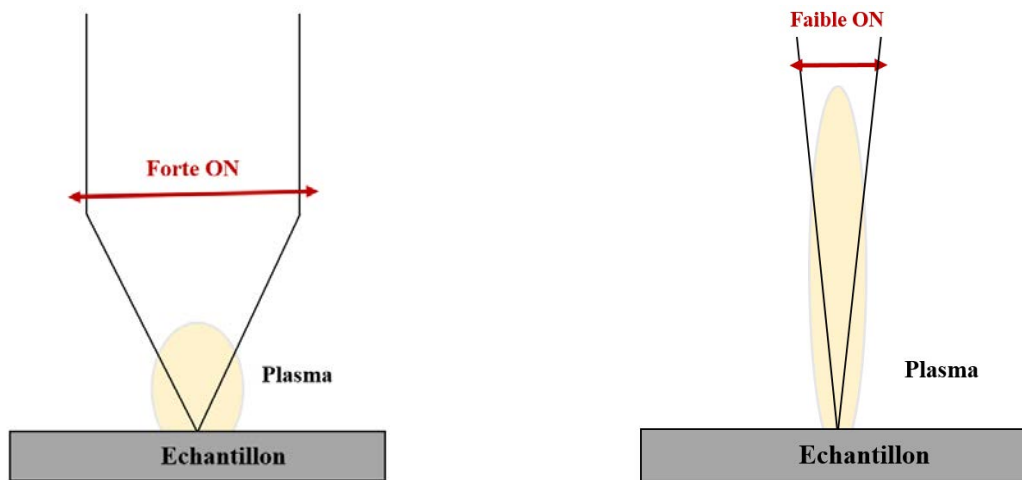


Figure II. 16 schématisation des plasmas formés pour une grande ON (à gauche) et une faible ON (à droite)

Les résultats du modèle montrent également que le volume ablaté diminue légèrement quand la distance focale augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que dans le cas d'une grande focale, la surface d'interaction est plus grande, donc une partie du faisceau a une fluence trop faible pour atteindre le seuil d'ablation et par conséquent l'efficacité d'ablation est plus faible. A cela s'ajoute que dans le cas d'une grande focale, une faible ouverture numérique est obtenue (Figure II.16). Par conséquent le laser est focalisé avec un petit angle de focalisation et l'absorption du faisceau laser s'effectue sur une majorité de la hauteur du plasma, dense et étiré dans l'axe du laser. Le faisceau atteint difficilement la surface de l'échantillon ce qui diminue l'efficacité d'ablation. Par contre, dans le cas d'une grande ouverture numérique, la densité du plasma diminue rapidement en s'éloignant de l'échantillon et l'absorption du faisceau laser s'effectue près de la cible. De ce fait, le couplage laser-cible sera plus efficace et l'efficacité d'ablation sera meilleure dans ces conditions [24].

Notons qu'un effet similaire devrait être observé pour le diamètre du faisceau, cependant la variation relative de ce facteur dans le plan d'expériences (facteur 3) est plus réduite que celle de la distance focale (facteur 5). La variation du volume ablaté qui en résulte est donc faible et reste dans l'incertitude du profileur de prévision pour ce facteur.

Concernant l'effet de la LTSD, lorsque l'échantillon s'éloigne du plan focal, la surface d'interaction augmente et la densité d'énergie diminue, par conséquent le seuil d'ablation n'est

plus atteint sur toute la surface d'interaction. Ce qui explique le fait que la quantité de matière vaporisée est maximale au point focal [12].

Nous déduisons que le volume ablaté maximal est obtenu pour l'ouverture numérique la plus grande et un éclairage optimal.

II.6.4. L'indicateur de température

Le modèle de l'indicateur de température calculé par le plan d'expériences, et après élimination des facteurs non influents, est satisfaisant avec un R^2 ajusté de 80%. Le délai ainsi que l'interaction distance focale*délai sont les deux paramètres les plus influents sur la réponse (Figure II.17). On rappelle que l'indicateur de température augmente lorsque la température du plasma diminue.

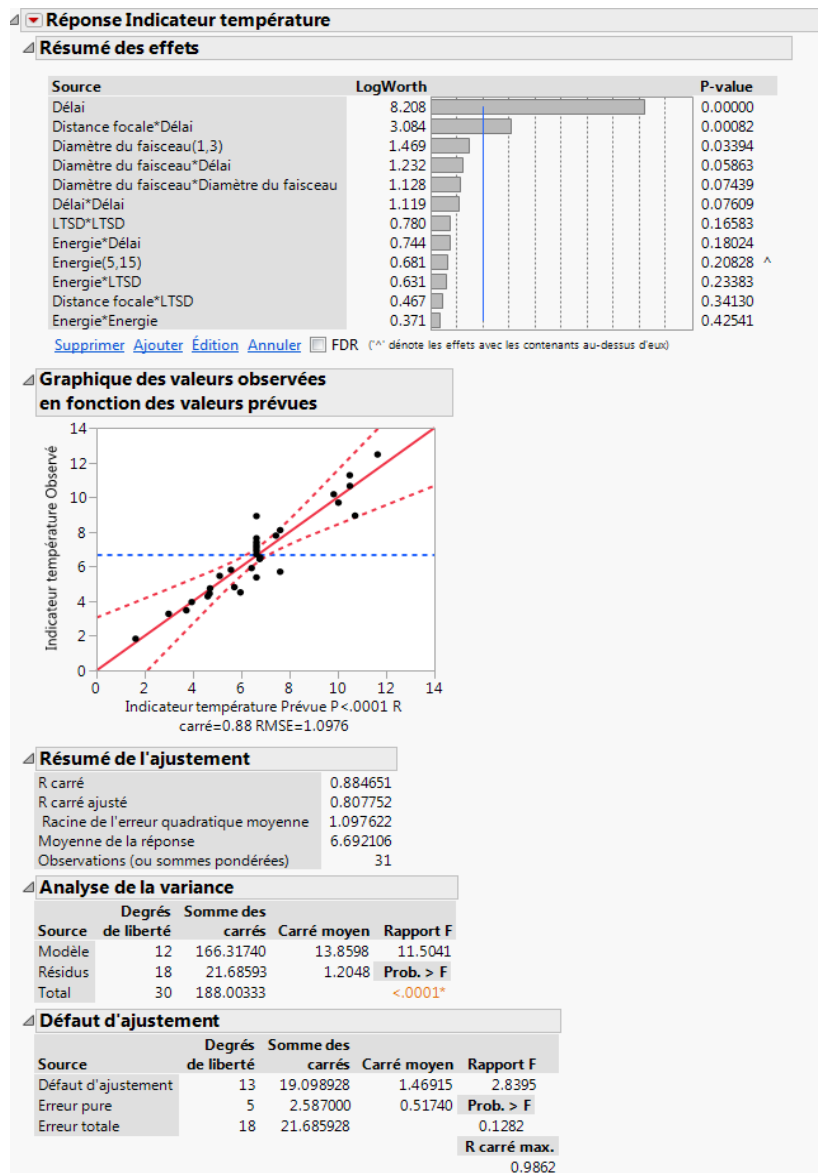


Figure II. 17 Modèle calculé de l'indicateur de température.

La figure II.18 montre que la température diminue avec le délai ; ceci est dû au refroidissement du plasma au cours du temps [25].

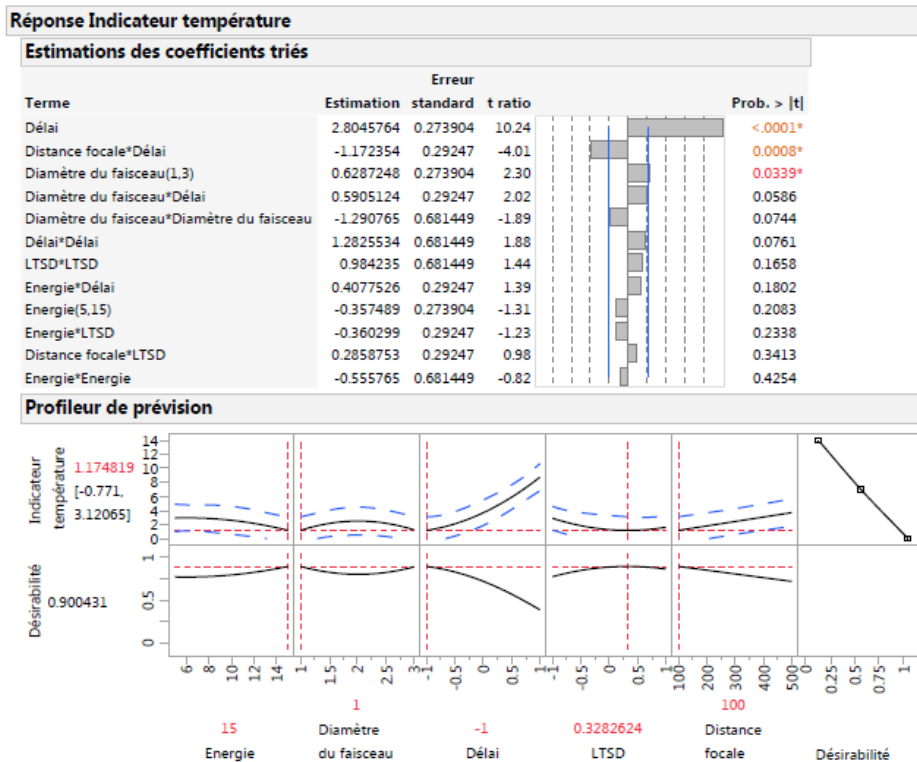


Figure II. 18 Estimation des coefficients et fonction de désirabilité de l'indicateur de température.

La figure II.19 montre la surface de réponse obtenue pour l'interaction distance focale / délai. Pour une distance focale donnée, la température décroît toujours avec le délai. Cependant, à court délai la température diminue avec la focale alors qu'à long délai, la température augmente avec la focale. La température maximale est obtenue pour le délai le plus petit et la focale la plus petite. Pour interpréter ce couplage, on peut avancer qu'une lentille de courte focale génère un éclairage plus élevé qu'une lentille de longue focale, donc un plasma initialement plus chaud. En outre, cette surface de réponse montre que la cinétique de refroidissement est plus rapide avec une lentille de courte focale (avec une courte focale, la surface d'interaction est plus petite, le plasma aussi, donc il se refroidit plus vite). Ceci peut être mis sur le compte de la géométrie d'expansion du plasma, plutôt sphérique dans ce cas, et plutôt cylindrique dans le cas d'une longue focale (figure II.16), et semble donc indiquer que la surface d'échange thermique avec l'atmosphère ambiante est plus élevée dans le premier cas [26].

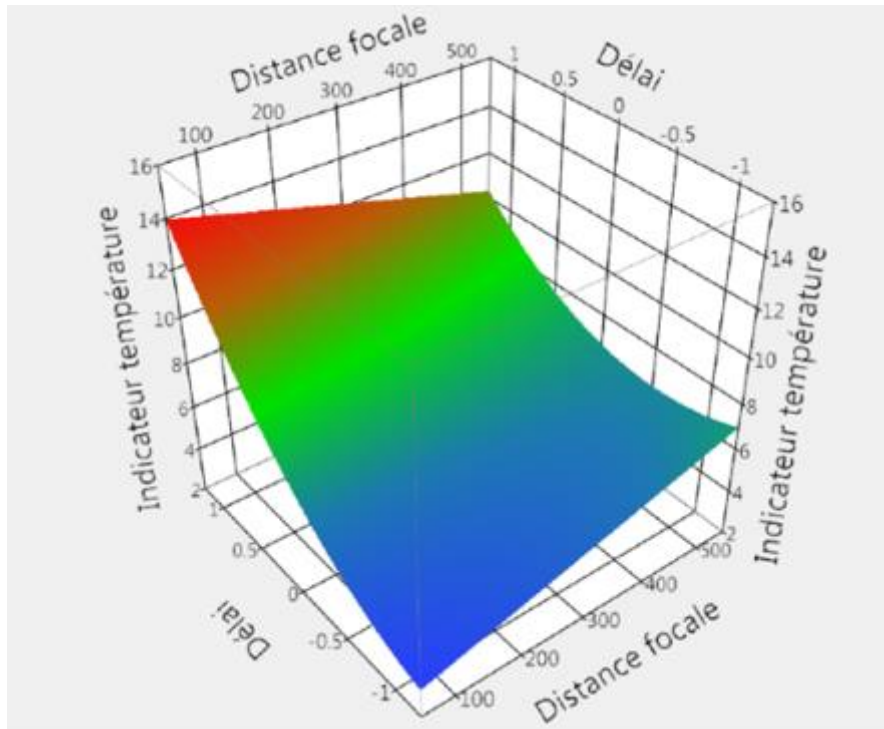


Figure II. 19 Surface de réponse représentant l'évolution de l'indicateur de température en fonction du délai et de la distance focale.

Nous pouvons aussi remarquer que l'énergie n'influe pas sur la température, un résultat en accord avec ceux de L. Patatut publiés en 2015 [27]. En augmentant l'énergie, on augmente l'énergie pour chauffer le plasma. Cependant, ce phénomène est compensé par l'augmentation de la masse ablatée puisque le mécanisme de chauffage se répartit sur un plus grand nombre de particules.

II.6.5. L'intensité du signal

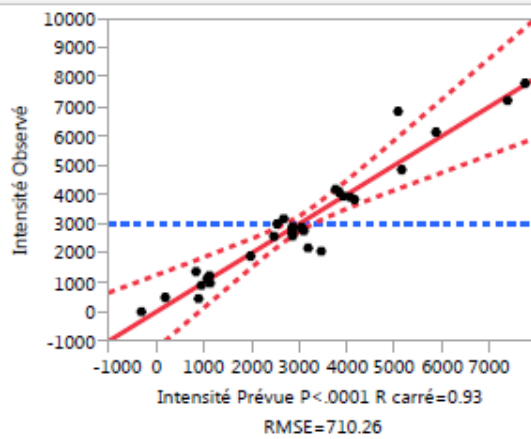
Le modèle de l'intensité du signal calculé par le plan d'expériences est satisfaisant avec un R^2 ajusté de 86%. Les facteurs qui influent majoritairement sur la réponse sont : l'énergie, le délai, la distance focale et la LTSD ainsi que le terme quadratique de la LTSD et l'interaction énergie*délai (Figure II.20).

Réponse Intensité

Résumé des effets

Source	LogWorth	P-value
Energie(5,15)	6.542	0.00000
Délai	5.224	0.00001
LTSD	3.721	0.00019
Distance focale(100,500)	3.044	0.00090
Energie*Délai	2.489	0.00324
LTSD*LTSD	2.246	0.00568
Distance focale*Délai	2.030	0.00934
Diamètre du faisceau*LTSD	1.970	0.01070
Diamètre du faisceau*Distance focale	1.831	0.01475
Distance focale*LTSD	1.489	0.03243
Délai*Délai	1.271	0.05353
Diamètre du faisceau(1,3)	1.157	0.06961 ^
Energie*Energie	0.573	0.26707
Energie*Diamètre du faisceau	0.561	0.27499
Distance focale*Distance focale	0.285	0.51931

Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues



Résumé de l'ajustement

R carré	0.930626
R carré ajusté	0.865588
Racine de l'erreur quadratique moyenne	710.2648
Moyenne de la réponse	3013.096
Observations (ou sommes pondérées)	32

Analyse de la variance

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	15	108277809	7218521	14.3089
Résidus	16	8071616	504476	Prob. > F
Total	31	116349425		<.0001*

Défaut d'ajustement

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	11	7999204.5	727200	50.2127
Erreur pure	5	72412.0	14482	Prob. > F
Erreur totale	16	8071616.5		0.0002*

R carré max.
0.9994

Figure II. 20 Modèle calculé de l'intensité du signal

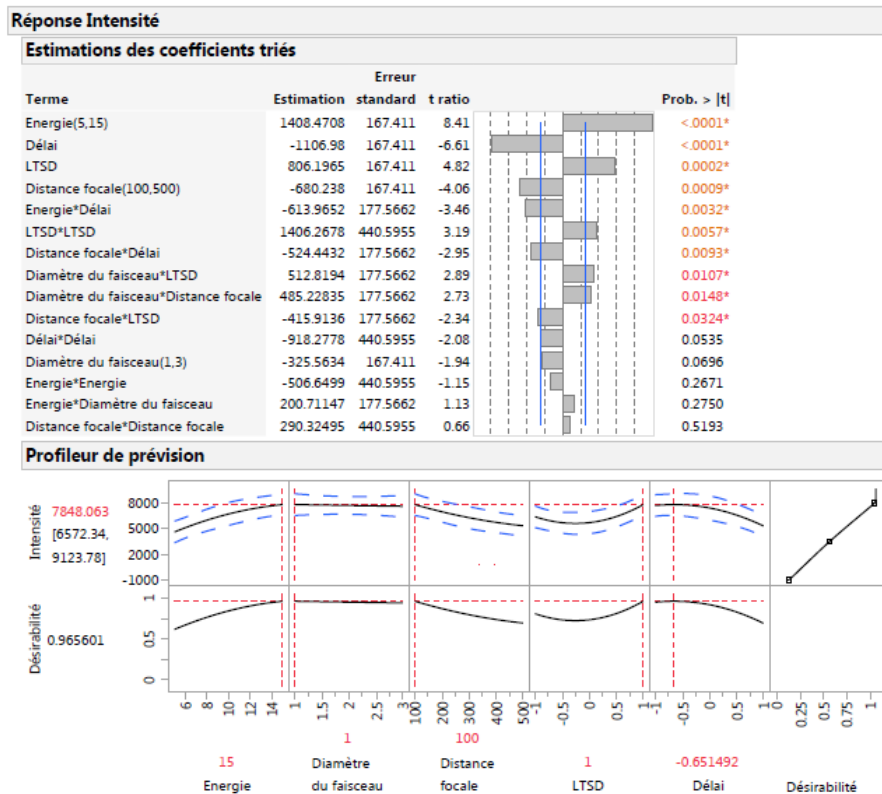


Figure II. 21 Estimation des coefficients et fonction de désirabilité de l'intensité du signal.

L'intensité augmente linéairement avec l'énergie pour une énergie inférieure à 14 mJ. A partir de 14 mJ, on observe une tendance vers une saturation. Ceci est dû au fait que l'intensité du plasma augmente avec le nombre d'atomes vaporisés donc avec la masse ablatée. C'est pourquoi l'intensité a tendance à augmenter avec l'énergie de la même manière que le volume ablaté. Cette hypothèse a été vérifiée par plusieurs travaux de notre équipe [24, 28].

L'intensité diminue lorsque la distance focale augmente, donc l'intensité est maximale pour une grande ouverture numérique de focalisation et une petite surface d'interaction. Ceci est à relier à l'augmentation de l'efficacité d'ablation avec l'ouverture numérique et une fluence plus forte (section II.6.3). Comme pour le volume ablaté, le diamètre du faisceau est un facteur non significatif, alors que l'on pourrait s'attendre à un effet similaire à celui de la distance focale.

Pour ce qui est de l'effet de la LTSD, nous pouvons aussi remarquer que l'intensité passe par un minimum aux alentours du point focal (cf. Figure II.21). Ceci est expliqué par le fait que la quantité de matière atomisée nécessaire pour l'excitation est minimale au point focal et celle ablatée sous forme de particules solides est maximale [29]. Les auteurs de la référence [29] ont

expliqué cette observation par le fait que le volume du plasma est plus élevé au point focal. Ce qui provoque une diminution de l'absorption de l'énergie du laser par Bremsstrahlung inverse, donc il y a plus d'interaction entre l'impulsion laser et la cible ce qui permet d'augmenter le taux d'ablation et diminuer la densité électronique et par suite la quantité de matière atomisée.

L'intensité est maximale lorsque la LTSD est positive, c'est-à-dire quand on focalise le faisceau à l'intérieur de l'échantillon. Ce faisant, le volume focal est situé en dessous de la surface, la hauteur verticale du plasma diminue, tandis que la dimension latérale du plasma semble rester assez constante. Ceci entraîne une diminution du volume total du plasma. Selon les auteurs de la référence [30], le plasma est plus chaud et peut servir de réservoir d'excitation des atomes qui peuvent contribuer à des intensités de signal.

Enfin, l'intensité est maximale pour un délai minimal ce qui est dû au refroidissement du plasma.

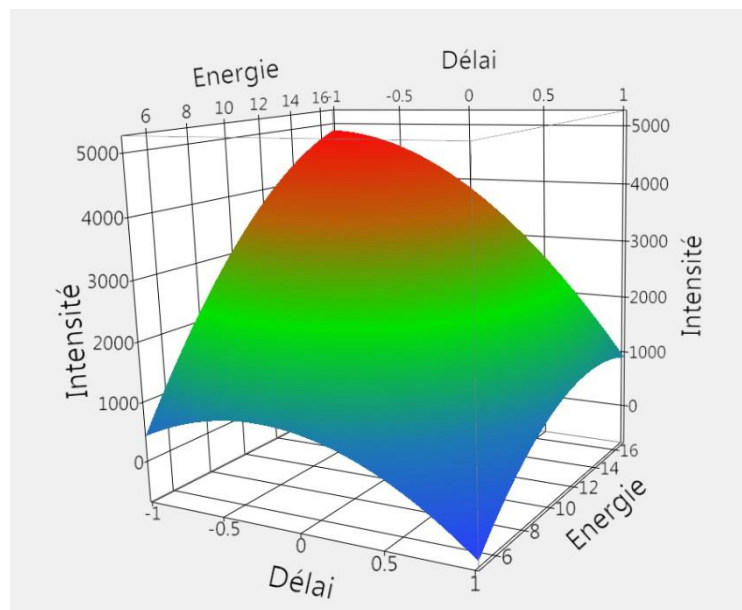


Figure II. 22 Surface de réponse illustrant la variation de l'intensité en fonction de l'interaction Energie*délai.

Concernant l'interaction entre le délai et l'énergie, on peut voir que pour un délai donné, l'intensité augmente toujours avec l'énergie, mais plus rapidement à délai court. Réciproquement, à énergie fixée, l'intensité décroît toujours avec le délai mais plus rapidement à forte énergie. L'intensité maximale est donc logiquement obtenue pour une énergie maximale et un court délai.

II.6.6. La répétabilité du signal

Les facteurs qui influent sur la répétabilité du signal sont le délai, la LTSD et la distance focale. Et en second lieu, le diamètre du faisceau et les interactions distance focale*délai et diamètre du faisceau*délai. Le modèle calculé représente 85% de la variation du RSD.

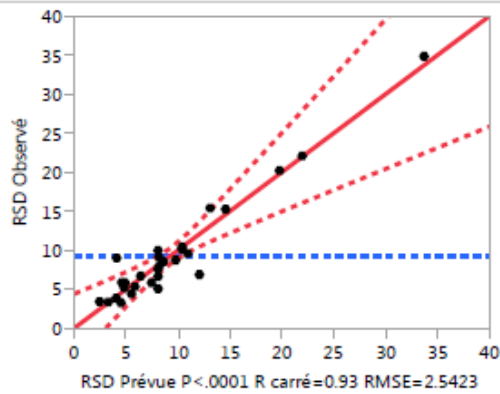
Chaque expérience du plan a été répétée 9 fois donc le RSD est calculé avec 9 répliques et par conséquent l'incertitude sur ce calcul est en soi élevée. C'est pour cela nous n'interprétons que les trois premiers facteurs qui ont un effet très significatif.

Réponse RSD

Résumé des effets

Source	LogWorth	P-value
Délai	4.453	0.00004
Distance focale(100,500)	4.441	0.00004
LTSD	3.066	0.00086
Distance focale*Délai	2.301	0.00500
Diamètre du faisceau*Délai	2.148	0.00711
Diamètre du faisceau(1,3)	2.130	0.00741 ^
Diamètre du faisceau*Diamètre du faisceau	1.844	0.01433
LTSD*Délai	1.618	0.02410
Energie*LTSD	1.509	0.03095
Distance focale*LTSD	0.934	0.11637
Energie*Energie	0.857	0.13895
LTSD*LTSD	0.730	0.18639
Energie(5,15)	0.596	0.25340 ^
Diamètre du faisceau*Distance focale	0.593	0.25501
Diamètre du faisceau*LTSD	0.570	0.26899
Distance focale*Distance focale	0.507	0.31115

Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues



Résumé de l'ajustement

R carré	0.929607
R carré ajusté	0.849158
Racine de l'erreur quadratique moyenne	2.542268
Moyenne de la réponse	9.285144
Observations (ou sommes pondérées)	31

Analyse de la variance

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	16	1194.9232	74.6827	11.5552
Résidus	14	90.4838	6.4631	Prob. > F
Total	30	1285.4070		<.0001*

Défaut d'ajustement

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	9	72.432186	8.04802	2.2292
Erreur pure	5	18.051605	3.61032	Prob. > F
Erreur totale	14	90.483790		0.1954
				R carré max.
				0.9860

Figure II. 23 Modèle calculé pour le RSD.

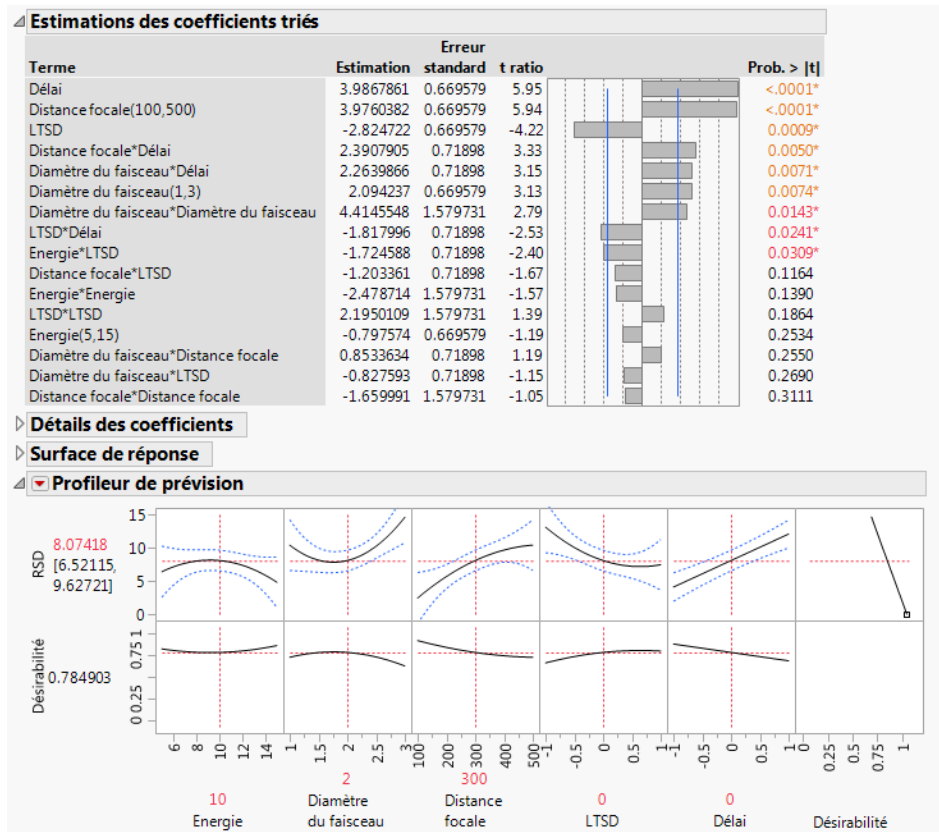


Figure II. 24 Estimation des coefficients et fonction de désirabilité du RSD.

La répétabilité se dégrade avec le délai ce qui est dû à une diminution de l'intensité du signal, cette hypothèse étant confirmée par Lal et son équipe [30].

La répétabilité est maximale pour la plus petite distance focale. Comme déjà expliqué par la figure II.16, pour une petite focale, on a une grande ouverture numérique. Donc l'interaction laser-cible augmente tandis que l'interaction laser-particules du plasma diminue ce qui diminue les fluctuations.

La répétabilité s'améliore quand la LTSD passe de -1 à +1. Lorsque le laser est focalisé à l'intérieur de l'échantillon, le volume du plasma est plus petit. Par conséquent, la répartition des espèces dans le plasma est plus uniforme ce qui diminue les variations d'une mesure à une autre. Des observations similaires ont été faites par Lal et Fisher [30, 31].

Finalement, le modèle montre que la meilleure répétabilité est obtenue pour la distance focale la plus petite, le délai le plus court et quand on focalise à l'intérieur de l'échantillon.

II.6.7. Le rapport signal sur bruit

Le rapport signal sur bruit (RSB) est un indicateur de la limite de détection. Les facteurs qui influent sur le rapport signal sur bruit sont l'énergie et les interactions distance focale* délai et diamètre du faisceau*LTSD. Nous pouvons noter que le modèle calculé représente 70 % de la variation du RSB ce qui est satisfaisant mais moins bon que les autres réponses. Cette observation peut être due au calcul du RSB à partir de l'écart type du fond, sur lequel l'incertitude relative est élevée en raison du nombre restreint de répliques et de la faible intensité du fond.

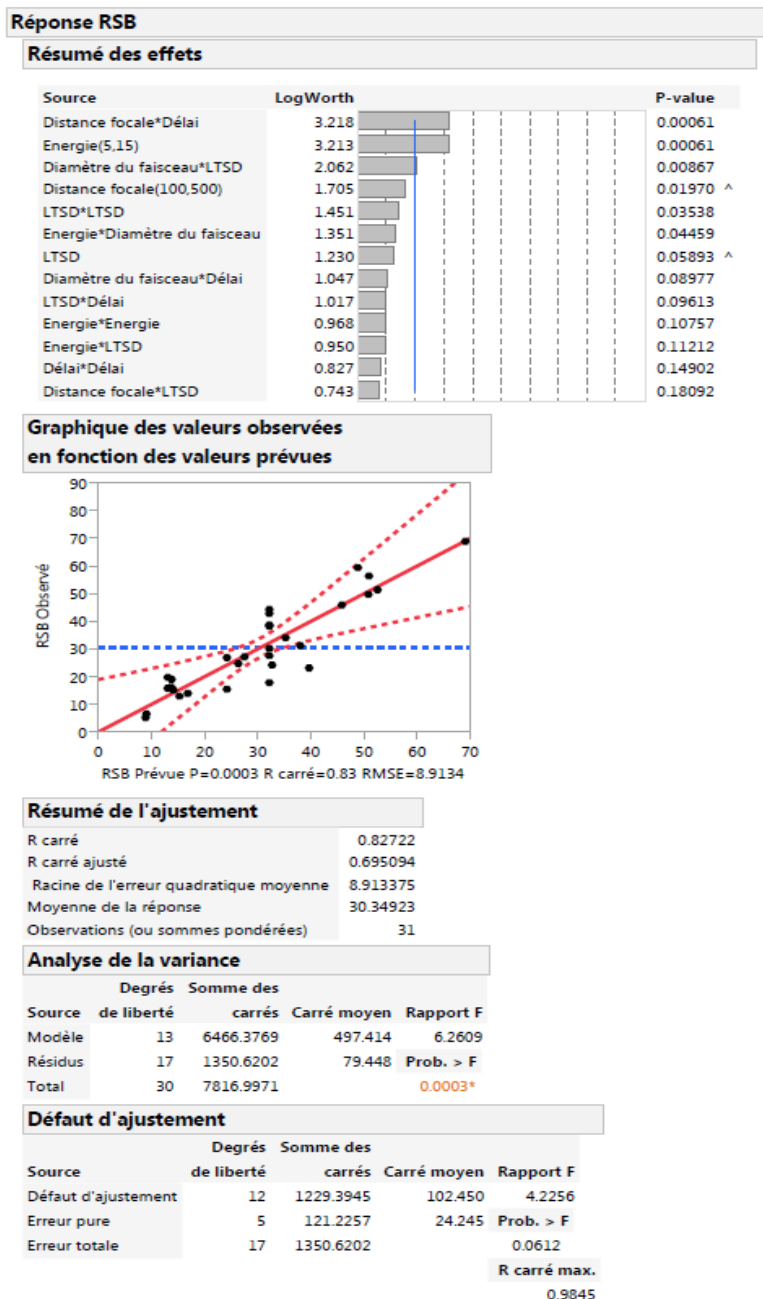


Figure II. 25 Modèle calculé pour le RSB.

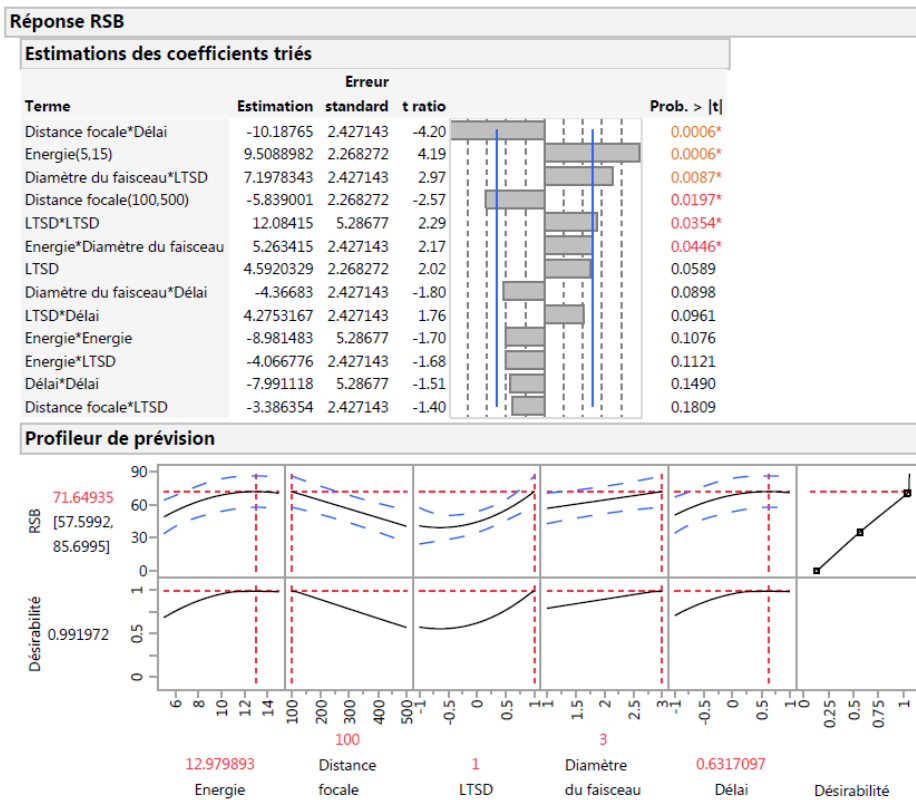


Figure II. 26. Estimation des coefficients et fonction de désirabilité du RSB.

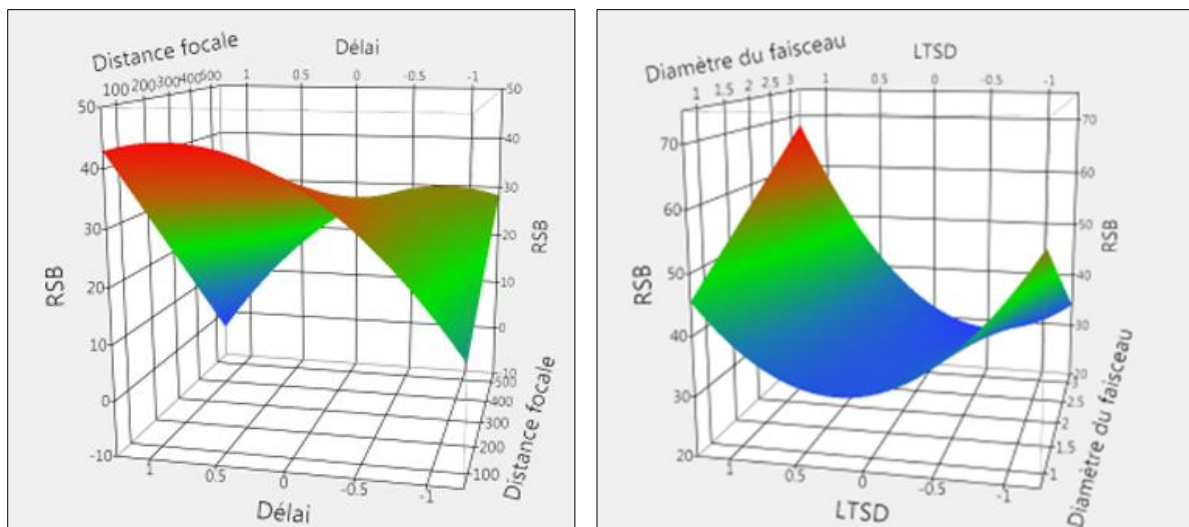


Figure II. 27. Surfaces de réponse obtenues pour les interactions : Distance focale*délai (à droite) et Diamètre du faisceau*LTSD (à gauche).

Le RSB augmente avec l'énergie jusqu'à atteindre un maximum vers 13 mJ où la masse ablatée ainsi que l'intensité sont maximales. En nous référant aux Figures II.26 et II.27, nous pouvons

remarquer que le RSB est maximale au délai le plus grand et la distance focale la plus petite. Le RSB est maximale pour un diamètre de faisceau le plus grand et quand on tire à l'intérieur de l'échantillon. En résumé, le RSB est maximal pour un délai où l'émission du bremsstrahlung est négligeable devant celle des raies et pour un éclairement maximal et une ouverture numérique maximale donc pour les conditions qui permettent d'obtenir la plus grande intensité puisqu'il dépend aussi de la température et de la masse ablatée ce qui est en accord avec les résultats d'Alkemade sur le rapport signal sur bruit en spectroscopie [32].

II.6.8. Optimisation analytique des paramètres expérimentaux

Sur le plan analytique, différents critères peuvent être utilisés pour caractériser les réponses afin d'optimiser les facteurs en fonction de l'objectif souhaité. Maximiser le rapport signal sur bruit est un exemple, puisque cette grandeur est inversement proportionnelle à la limite de détection. On pourrait aussi choisir de maximiser le rapport signal sur fond pour optimiser la dynamique de mesure, ou encore la linéarité d'un étalonnage, etc.

Dans notre cas nous avons choisi d'optimiser simultanément l'intensité du signal et sa répétabilité. Lorsqu'il y a plusieurs réponses à rendre optimales, l'optimisation des facteurs peut devenir une situation difficile à résoudre si on n'emploie pas la fonction de désirabilité. L'ensemble des désirabilités individuelles est rassemblé en une seule désirabilité globale D qui est leur moyenne géométrique. La valeur de D la plus élevée est obtenue dans les conditions où la combinaison des différentes réponses est globalement optimale. D'après la figure II.28, nous pouvons noter que l'intensité augmente et la RSD s'améliore lorsque l'énergie augmente et lorsque le délai diminue, tandis que l'intensité et la répétabilité sont optimales quand on focalise à l'intérieur de l'échantillon. Ces résultats sont en accord avec l'optimum obtenu pour chaque réponse seule. Nous pouvons remarquer aussi que le diamètre du faisceau et la distance focale n'influent pas sur les réponses optimisées simultanément, alors que la distance focale influe sur l'intensité et que le diamètre du faisceau influe sur la RSD. Ceci peut être expliqué par le fait que l'optimisation conjointe ne prend pas en compte exactement les mêmes facteurs et interactions que ceux qui sont retenus lors de l'optimisation de chaque réponse individuelle.

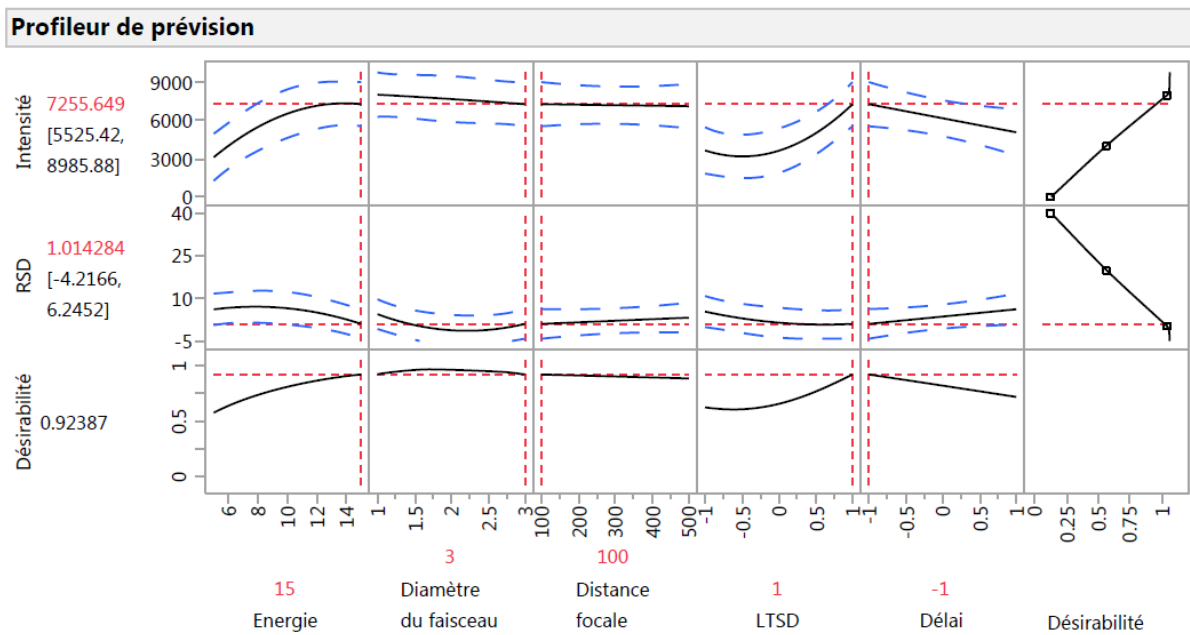


Figure II. 28 Solution optimale trouvée

L'intensité et la répétabilité sont optimales simultanément pour une énergie maximale, pour un délai minimal et quand on focalise à l'intérieur de l'échantillon (LTSD=1) donc pour un éclairage optimal avec une désirabilité de 92 %. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Sirven [24] qui a expliqué que l'optimum trouvé est lié à un compromis entre une bonne efficacité d'ablation et une longue durée de vie du plasma. De même l'optimum trouvé est en accord avec les résultats de Motto-Ros qui a obtenu un RSD de 2% avec une intensité maximale en focalisant à l'intérieur de l'échantillon [33]. Puisque le diamètre du faisceau et la distance focale ne jouent pas, donc on a fixé ces deux paramètres arbitrairement. Dans ces conditions le volume ablaté est élevé (Figure II.29) ainsi que la température (Figure II.30) et le RSB est acceptable, à hauteur de 70 % du RSB maximal (Figure II.31). A délai court, il y a une contribution non négligeable du continuum, c'est pourquoi le RSB n'est pas maximal pour ces conditions.

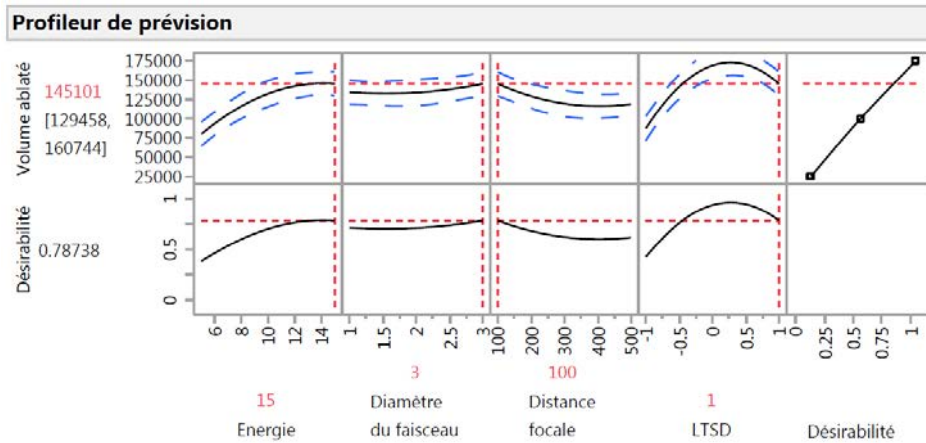


Figure II. 29 Application des conditions de l'optimum analytique sur le volume ablaté

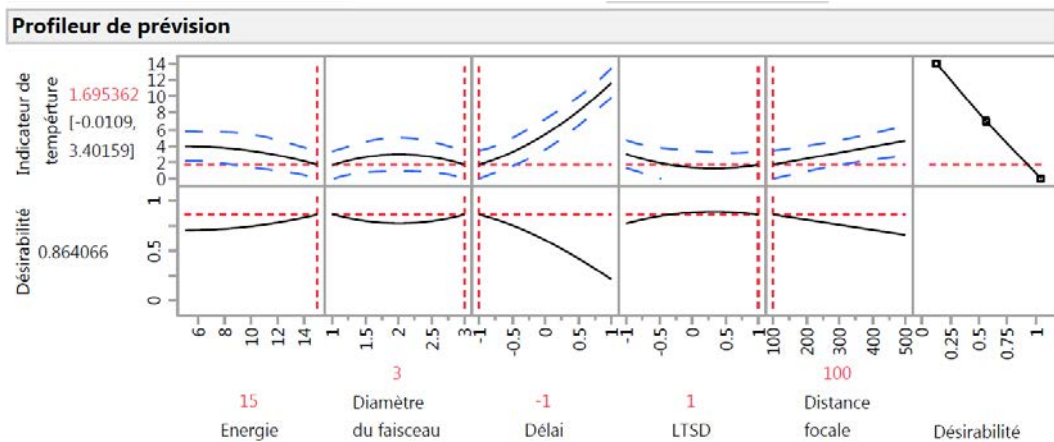


Figure II. 30 Application des conditions de l'optimum analytique sur l'indicateur de température

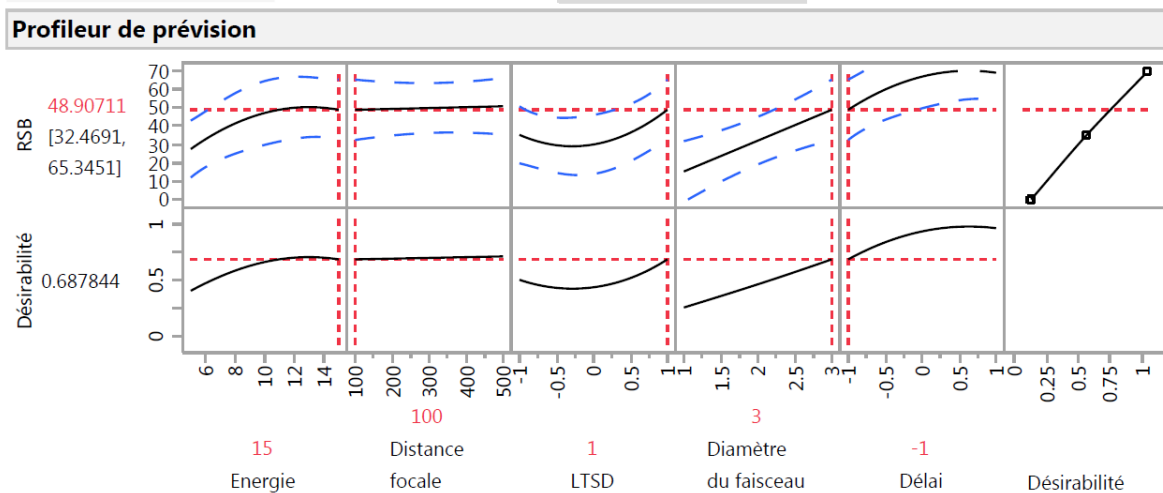


Figure II. 31 Application des conditions de l'optimum analytique sur le RSB

Pour vérifier cet optimum il faut procéder à une étape de validation.

II.6.9. Validation

La validation est l'ensemble des opérations effectuées en vue de prouver qu'une procédure est suffisamment exacte et fiable pour avoir confiance dans les résultats fournis pour l'usage prévu. Pour cela, dans notre cas il faut tester expérimentalement une combinaison des facteurs, par exemple la combinaison optimale, et vérifier si les réponses mesurées expérimentalement correspondent aux prédictions du modèle. Ce test a été effectué un an après la série des mesures du plan. La reproductibilité de la mesure a été mesurée pour le point central du plan ainsi que pour l'expérience du plan la plus proche du point optimal : Energie (15 mJ), diamètre du faisceau ($\times 3$), distance focale (300 mm), LTSD (+1) et délai (+1) (expérience 30 dans le tableau II.6).

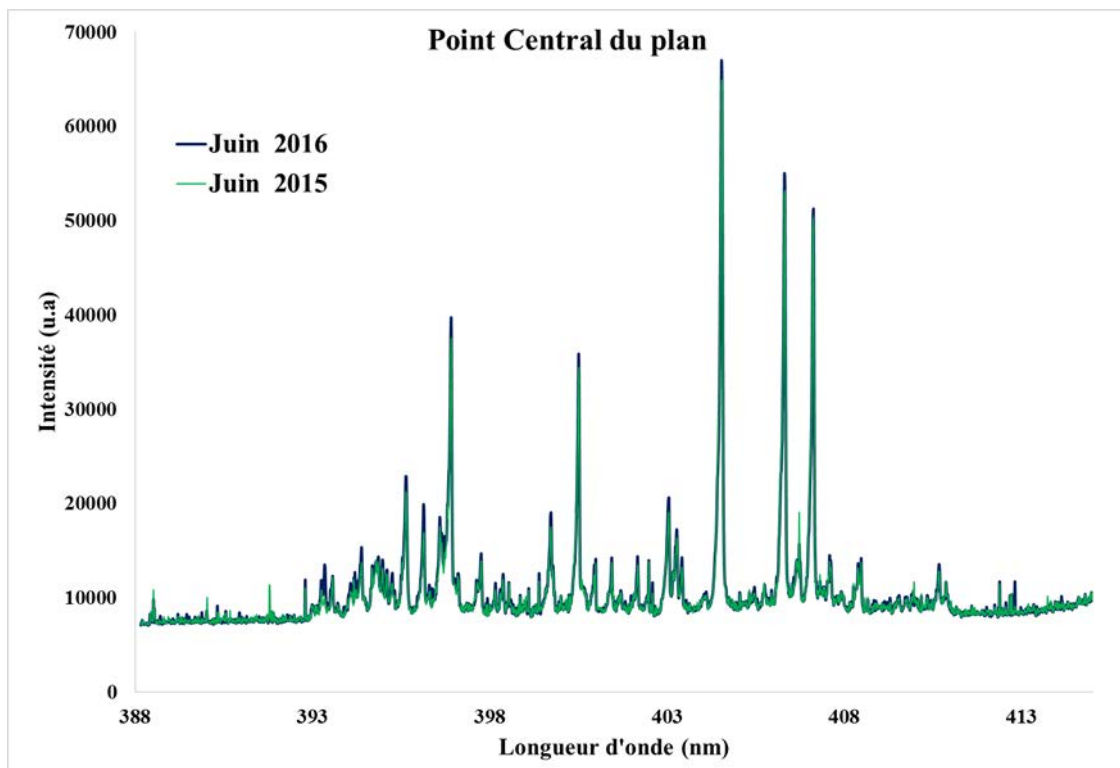


Figure II. 32 Comparaison de la moyenne des 9 mesures obtenues au point central à près d'un an d'intervalle.

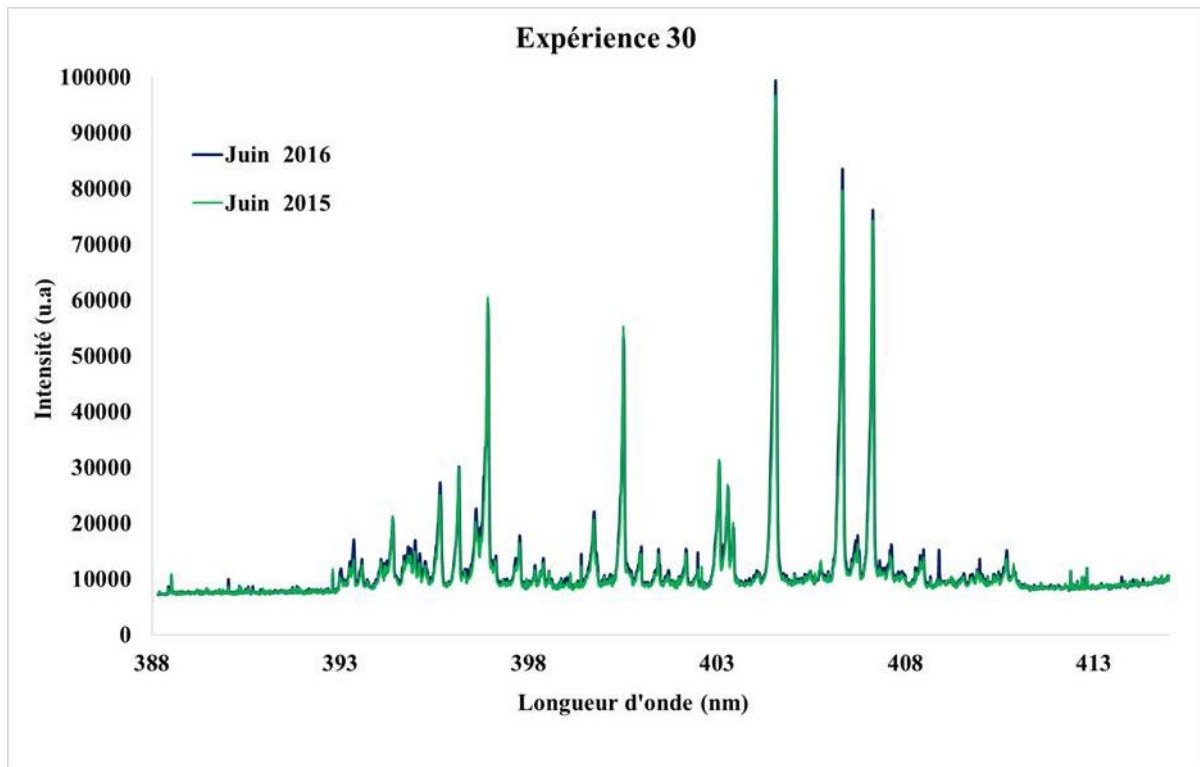


Figure II. 33 Comparaison de la moyenne des 9 mesures obtenues pour l'expérience 30 (Energie (15 mJ), diamètre du faisceau ($\times 3$), distance focale (300 mm), LTSD (+1) et délai (+1)) à près d'un an d'intervalle.

Nous pouvons remarquer que même après un an, avec un expérimentateur différent et en ayant repris complètement l'alignement optique du faisceau laser, on retrouve le même signal à quelques pourcents près, donc nos expériences sont reproductibles. Il faut cependant noter qu'il s'est avéré nécessaire de mesurer à nouveau la LTSD, avec l'approche décrite à la section II.4, pour la configuration de focalisation de l'expérience 30. Il semble que la divergence du laser ait changé en un an, peut-être en raison d'une dérive thermique dans le laboratoire, par conséquent la distance Δz indiquée au tableau II.5 n'était plus valable. Ceci a permis de montrer que le critère adopté pour déterminer la LTSD était également robuste et reproductible.

Les résultats expérimentaux de l'expérience d'optimisation analytique, déterminée à la section précédente, sont comparés aux résultats prédits dans le tableau II.7.

Tableau II. 7 Comparaison des valeurs prédites et expérimentales des différentes réponses dans les conditions de l'optimum des réponses analytiques.

Réponses	Valeurs prédites	Domaine de variation de la réponse prédite	Valeurs expérimentales	Ecart entre valeur expérimentale et valeur prédite
Intensité	7256	5525-9000	7528	3.7%
RSD	1.014	0-6	3.515	250%
Volume ablaté (μm^3)	145101	129458-160744	127322	12%
Indicateur de température	1.7	0-3.4	2.87	68%
RSB	48.9	32.5-65.3	57.03	17%

Nous pouvons remarquer que toutes les réponses obtenues au point optimum sont proches des réponses prédites et même si les écarts semblent significatifs mais toutes les valeurs expérimentales se trouvent dans le domaine de variation de ces dernières. Ceci valide le modèle établi par ce plan d'expériences pour l'optimisation des réponses analytiques.

II.7. Conclusion

Pour optimiser analytiquement les paramètres expérimentaux d'un montage LIBS, cinq facteurs que l'utilisateur peut faire varier ont été choisis : l'énergie du laser, le diamètre du faisceau sur la lentille de focalisation, la distance focale, la LTSD et le délai de la mesure par rapport au tir laser. L'influence de ces facteurs sur cinq réponses (volume ablaté, intensité du signal, température, répétabilité et rapport signal sur bruit) a été modélisée par un plan d'expériences composite à faces centrés.

Pour pouvoir faire varier tous ces paramètres, un montage expérimental a été conçu. Il en ressort que toutes les réponses sont optimales pour une courte distance focale et à une énergie optimale sauf le RSD où l'énergie n'a pas d'influence. Par conséquent, on optimise nos réponses à un éclairage optimal.

L'intensité, la température du plasma ainsi que la répétabilité sont optimales quand on focalise à l'intérieur de l'échantillon. Tandis que le volume ablaté, est maximal au point focal. Le délai n'influe pas sur le volume ablaté et un délai intermédiaire est préférable pour avoir un RSB optimal. Cependant, un délai court, maximise l'intensité et la température et optimise la répétabilité. En ce qui concerne le diamètre du faisceau, il n'influe que sur le rapport signal sur bruit (RSB). Ceci est dû au fait que le domaine de variation de ce facteur n'est pas assez large

pour permettre des variations observables pour les autres réponses. Un grand diamètre de faisceau donc un éclairage optimal nous permet d'obtenir le meilleur RSB.

Nous avons pu déterminer les niveaux des facteurs conduisant à des réponses optimisées individuellement. Au-delà de cela, pour optimiser les performances analytiques de la mesure nous avons choisi d'optimiser simultanément l'intensité et la répétabilité du signal.

Les conditions expérimentales permettant d'obtenir les meilleures performances analytiques ont été obtenues pour une énergie maximale, une LTSD positive et un délai minimal, donc pour un éclairage optimal. Dans ces conditions, la température du plasma est plutôt élevée ainsi que la quantité de matière ablatée, et on obtient un RSB optimal. Cet optimum a été validé expérimentalement, ce qui confirme que notre modèle est bien prédictif.

En résumé, en appliquant le plan d'expérience, nous avons déterminé les paramètres expérimentaux ainsi que leur interactions les plus influents sur des réponses analytiques (intensité, répétabilité), sur des réponses de la mesure LIBS (volume ablaté et température du plasma) ainsi que sur la mesure du rapport signal sur bruit qui est un indicateur de la limite de détection. Cette approche est innovante du fait qu'on étudie plusieurs types de réponses en même temps surtout les réponses de la mesure en LIBS qui sont rarement étudiées par les plans d'expériences. En outre, dans l'interprétation, nous avons relié les effets des paramètres expérimentaux aux effets physiques associés tel que l'influence de l'éclairage et de l'ouverture numérique. Enfin, pour maximiser les réponses analytiques, un optimum a été déterminé et validé.

Après l'optimisation analytique des paramètres expérimentaux, nous allons nous consacrer dans la suite à l'analyse quantitative proprement dite et aux méthodologies associées de traitement des données. C'est l'objet du chapitre suivant.

II.8. Références Chapitre II

1. L. V. Candioti, M.M.De Zan, M.S.Cámara, H.C. Goicoechea., Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta* (2014). 124: p. 123-38.
2. M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, L. A. Escalera., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* (2008). 76(5): p. 965-77.
3. S. L.C. Ferreira, R. E. Bruns, E. G. P. da Silva, W. N. L. dos Santos, C. M. Quintella, J.M. David, J. B.de Andrade, M. C. Breitzkreitz, I. C. S. F. Jardim, B. B. Neto., Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. *J Chromatogr A* (2007). 1158(1-2): p. 2-14.
4. B. Dejaegher and Y. V. Heyden, Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation, and analytical applications. *J Pharm Biomed Anal*, (2011). 56(2): p. 141-58.
5. G Hanrahan,., R. Montes, and F.A. Gomez, Chemometric experimental design based optimization techniques in capillary electrophoresis: a critical review of modern applications. *Anal Bioanal Chem* (2008). 390(1): p. 169-79.
6. N, Ortega, S.M. Albillos, and M.D. Busto, Application of factorial design and response surface methodology to the analysis of bovine caseins by capillary zone electrophoresis. *Food Control* (2003). 14(5): p. 307-315.
7. Z.K, Awad, T. Aravinthan, Y. Zhuge, F. Gonzalez, A review of optimization techniques used in the design of fibre composite structures for civil engineering applications. *Materials & Design* (2012). 33: p. 534-544.
8. G.I., Dingstad, F. Westad, and T. Næs, Three case studies illustrating the properties of ordinary and partial least squares regression in different mixture models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (2004). 71(1): p. 33-45.
9. G.E.P. Box, K.B.Wilson, On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. . *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, (1951). 13(1): p. 1-45.
10. D. Hahn and N. Omenetto, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community, *Appl. Spectrosc.*, (2010), 64, pp 335-365.
11. Hahn, D.W. and N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Appl Spectrosc* (2012). 66(4): p. 347-419.
12. Béatrice Salle, Etude de l'interaction laser - matériau appliquée à l'analyse élémentaire des solides. UNIVERSITE D'ORLEANS, soutenue le 17 décembre 1999.

13. D. Autrique, G. Clair, D. L'Hermite, V. Alexiades, A. Bogaerts, and B. Rethfeld, The role of mass removal mechanisms in the onset of ns-laser induced plasma formation. *Journal of Applied Physics*, (2013). 114(2): p. 023301.
14. N.H. Cheung, Spectroscopy of Laser Plumes for Atto-Mole and ng/g Elemental Analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, (2007). 42(3): p. 235-250.
15. Z. Zhang, and B. Xiaofeng, Comparison about the Three Central Composite Designs with Simulation. *International Conference on Advanced Computer Control*, (2009): p. 163-167.
16. V. Richard, Digging Into DOE: Selecting the Right Central Composite Design for Response Surface Methodology Applications, *QCI International* (2000). [Http://www.qualitydigest.com](http://www.qualitydigest.com),2004/11/7.
17. Jessica PICARD, Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères et plutonifères solides. Université de Bourgogne, soutenue le 22 janvier 2015.
18. M. ELIEZER Nir, Analyse multielementaire des impuretes du silicium par LIBS. UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, soutenue le 7 février 2011.
19. J. Goupy, Les plans d'expériences, Optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats. Dunod, 2013. 5ème édition.
20. J. Goupy, Pratiquer les plans d'expériences. Dunod, 2005.
21. J. Picard, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, O.Musset, D. Cardona, J.-C. Hubinois, P. Mauchien, Characterization of laser ablation of copper in the irradiance regime of laser-induced breakdown spectroscopy analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (2014). 101: p. 164-170.
22. D. L'HERMITE, J-B. SIRVEN. LIBS : spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser. *Techniques de l'ingénieur*, (2015), 23 p
23. G Cristoforetti, G Lorenzetti, P.A Benedetti, E Tognoni, S Legnaioli and V Palleschi, Effect of laser parameters on plasma shielding in single and double pulse configurations during the ablation of an aluminium target. *Journal of Physics D: Applied Physics*, (2009). 42(22): p. 225207 (8pp).
24. Sirven, J.-B., P. Mauchien, and B. Sallé, Analytical optimization of some parameters of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiment. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (2008). 63(10): p. 1077-1084.
25. H.C. Liu, X.L. Mao, J.H. Yoo, R.E. Russo, Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon. *Spectrochimica Acta Part B*, (1999), 54, p. 1607-1624
26. V. Bulatov, L. Xu, and I. Schechter, Spectroscopic Imaging of Laser-Induced Plasma, *Anal. Chem.* (1996), 68, P. 2966-2973
27. Loïc Patatut. Développement d'un dispositif de LIBS pour l'analyse quantitative en ligne des procédés de purification du silicium fondu. UNIVERSITÉ DE GRENOBLE. Soutenue le 15 décembre 2015.

28. B. Sallé, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, G. Manhès, Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (2006). 61(3): p. 301-313.
29. R.A. Multari, L.E.F., D. A. CREMERS, and M.J. FERRIS, Effect of Sampling Geometry on Elemental Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, (1996). 50(12): p. 1438-1499.
30. B. Lal, H. Zheng, F-Y. Yueh, and J. P. Singh, Parametric study of pellets for elemental analysis with laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied optics*,(2004), 43 (13), p. 2792-2797.
31. B. T. Fisher, H. A. Johnsen, S. G. Buckley, and D. W. Hahn. Temporal Gating for the Optimization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection and Analysis of Toxic Metals. *Applied Spectroscopy* (2001), 55 (10), 1312-1319.
32. C.Th.J Alkemade, S.W., Boutilier. G.D; Winefofuxer J.D., A review and tutorial discussion of noise and signal-to-noise ratios in analytical spectrometry-III. Multiplicative noises. *Spectro chimica* (1980). 35B: p. 261-270.
33. V. Motto-Ros, E. Negre, F. Pelascini, G. Panczer, J. Yu, Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (2014). 92: p. 60-69.

Chapitre III Approche spectro-temporelle de l'analyse quantitative

III.1. Introduction

Après avoir optimisé les conditions d'acquisition du signal LIBS dans le chapitre II, nous allons maintenant mettre en place une méthodologie originale d'analyse quantitative par LIBS. L'analyse quantitative suppose habituellement de choisir une raie de l'élément d'intérêt et d'optimiser les paramètres temporels de la détection. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le choix des raies est important pour limiter les interférences et l'auto-absorption. Par conséquent, une démarche très couramment adoptée consiste à rechercher dans les spectres une ou quelques raie(s) à partir de la littérature existante, des bases de données spectroscopiques et de la connaissance des interférents potentiels présents dans l'échantillon. Puis, on optimise les paramètres temporels en maximisant le rapport signal sur bruit (ou une autre grandeur analytique) en fonction du délai de l'acquisition, pour les raies choisies. Cette approche est guidée par la connaissance et l'expérience de l'utilisateur. Elle présente quelques limites, notamment lorsque l'on a affaire à des spectres complexes (éléments tels que Fe, Ni, Cr, Ti, Zr, U, Pu...), à des effets de matrice voire à des matériaux inconnus, ou encore si la gamme de concentrations à analyser est étendue. A cela s'ajoute que les deux aspects spectral et temporel du signal LIBS sont couplés puisque la dynamique temporelle d'une raie dépend de ses propriétés spectroscopiques.

Comme décrit au chapitre I, la voie que nous proposons pour tenter de compenser ces limitations consiste à exploiter simultanément les dimensions spectrale et temporelle du signal. L'objectif de ce chapitre est de déterminer une méthode de quantification basée sur les données spectro-temporelle.

En exploitant les deux dimensions spectrale et temporelle, nous obtenons un grand volume de données, ce qui implique l'utilisation des méthodes chimométriques pour les analyser.

Ce chapitre s'articule en 3 parties :

- Premièrement, nous déterminerons la technique chimométrique qui décrit le mieux l'évolution spectro-temporelle du plasma.

- Dans un second temps, nous décrirons et évaluerons la performance de la méthode que nous avons mise au point, en couplant cette technique à la régression PLS, pour l'analyse quantitative des matériaux.

- Enfin, nous appliquerons la même méthodologie pour la quantification de plusieurs matériaux simultanément.

III.2 Problématique

Les mesures LIBS consistent en des spectres temporellement et spatialement résolus des raies atomiques et ioniques émises par le plasma. En règle générale, les paramètres temporels sont fixés pour des mesures spectroscopiques. Réciproquement, pour les études de cinétique, certaines raies spectrales sont sélectionnées [1, 2]. Par conséquent, soit la dimension temporelle, soit la dimension spectrale du signal LIBS est négligée, bien que des exceptions puissent être trouvées. A ma connaissance, un seul exemple traité par Bohling, a montré que la précision de l'identification de différents matériaux est sensiblement améliorée lorsque les temps de décroissance de certaines raies d'intérêt sont ajoutés aux données d'intensité spectrale en tant que variables d'entrée de réseaux de neurones [3, 4]. Dans ces travaux cependant, les temps de décroissance sont mesurés avec un détecteur ponctuel de type photomultiplicateur. Avec un détecteur multicanal résolu temporellement, tel qu'une caméra intensifiée, cette démarche peut s'appliquer potentiellement à toutes les longueurs d'onde du spectre, c'est-à-dire à plusieurs milliers voire dizaines de milliers de canaux simultanément. La quantité de données à traiter impose alors l'utilisation de méthodes multivariées afin de les exploiter le plus efficacement possible.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont appliqué certaines méthodes chimiométriques à des données résolues temporellement obtenues par différentes techniques spectroscopiques. Parmi ces méthodes on peut noter l'analyse en composantes principales (PCA), la Résolution Multivariée de Courbes par Moindres Carrés Alternés (MCR-ALS) et l'analyse en composantes indépendantes (ICA).

III.3. Techniques d'analyse multivariée

Les méthodes d'analyse multivariée se basent sur des calculs statistiques, ce qui implique l'organisation des données à traiter dans des matrices. Généralement, les spectres sont

représentés par des lignes de la matrice tandis que les variables (ici, les longueurs d'ondes) le sont par des colonnes.

Dans le cadre de notre travail, il s'agit d'approches descriptives des données qui ne requièrent aucune connaissance a priori des échantillons étudiés. Ces approches sont dites non-supervisées.

Ces méthodes visent à réduire la dimensionnalité des données d'origine en décomposant les spectres observés en une combinaison linéaire de spectres synthétiques. Les données sont acquises pour m délais et n longueurs d'ondes. Le modèle donné par ces trois méthodes s'écrit : $X = AS^T + E$ *Equation 1*

Où X ($n \times m$) est la matrice des données initiales, dont chaque élément X_{uv} correspond à la variation de l'intensité observée au délai t_u et à la longueur d'onde λ_v . A ($n \times k$) est la matrice des proportions (en ICA) ou scores (en PCA, MCR) qui correspond au profil temporel des espèces transitoires, S^T ($k \times m$) la matrice des loadings ou composantes qui contient les spectres purs associés à ces espèces. E ($n \times m$) est la matrice correspondant à la différence entre les données mesurées X et les données reconstruites par le produit $A.S^T$.

Dans ces conditions, k est le nombre de composantes que l'on va prendre en compte pour décrire la matrice X .

Pour la suite, nous utiliserons proportions pour désigner aussi les scores et composantes pour désigner les loadings et les composantes.

Nous avons eu recours à aux trois méthodes d'analyse multivariée non supervisées citées précédemment : l'analyse en composantes principales (PCA), la Résolution Multivariée de Courbes par Moindres Carrés Alternés (MCR-ALS) et l'analyse en composantes indépendantes (ICA). La différence entre la PCA, l'ICA et la MCR-ALS réside dans les critères et les contraintes utilisés dans l'algorithme de calcul de ces composantes.

Dans ce qui suit, nous allons rappeler brièvement les bases théoriques de ces trois méthodes.

III.3.1. L'analyse en composantes principales (PCA)

L'Analyse en Composantes Principales (PCA) est l'une des méthodes d'analyse de données multivariées les plus utilisées. La PCA a été conçue en 1901[5] puis appliquée à l'analyse des données physico-chimiques par Lawton et Sylvestre [6]. Elle consiste à considérer les spectres comme étant des points situés dans un espace multidimensionnel défini par des variables.

La PCA va calculer de nouveaux axes qui expliquent le mieux la dispersion spatiale de ces points. Elle cherche à maximiser la variance des données en calculant un ensemble d'axes orthogonaux appelés composantes principales (PCs). Ces composantes sont non-corrélées et ordonnées par la quantité de variance extraite : la première composante représente la plus grande quantité de la variance du jeu de données, la deuxième explique le maximum de variance de la partie résiduelle sous la contrainte d'orthogonalité, et ainsi de suite jusqu'à ce que plus aucune variance importante à extraire.

Le choix du nombre de composantes nécessaires pour décrire les données est fait par la validation croisée. De multiples techniques existent pour cela. Celle que nous avons utilisée pour la PCA est la suivante.

La matrice de départ est divisée en k échantillons, puis on sélectionne un des k échantillons comme ensemble de validation et les $(k-1)$ autres échantillons constitueront l'ensemble d'apprentissage. Le modèle est bâti sur l'échantillon d'apprentissage et validé sur l'échantillon de test. L'erreur est estimée en calculant une mesure de performance du modèle sur l'échantillon de test, par exemple l'erreur quadratique moyenne. Puis on répète l'opération en sélectionnant un autre échantillon de validation parmi les $(k-1)$ échantillons qui n'ont pas encore été utilisés pour la validation du modèle. L'opération se répète ainsi k fois pour qu'en fin de compte chaque sous-échantillon ait été utilisé exactement une fois comme ensemble de validation. La moyenne des k erreurs quadratiques moyennes est enfin calculée pour estimer l'erreur de validation croisée. Cette opération est réalisée pour différents nombres de composantes principales. Nous pouvons ensuite tracer un graphique de la variation d'erreur quadratique moyenne de validation croisée (RMSECV) en fonction du nombre de composantes, et ainsi repérer la valeur pour laquelle l'erreur est minimale. Le nombre de composantes optimal correspond à une estimation conservatrice du minimum du RMSECV [7]. Par exemple dans la figure III.1, le nombre de composantes principales à prendre en compte est 3.

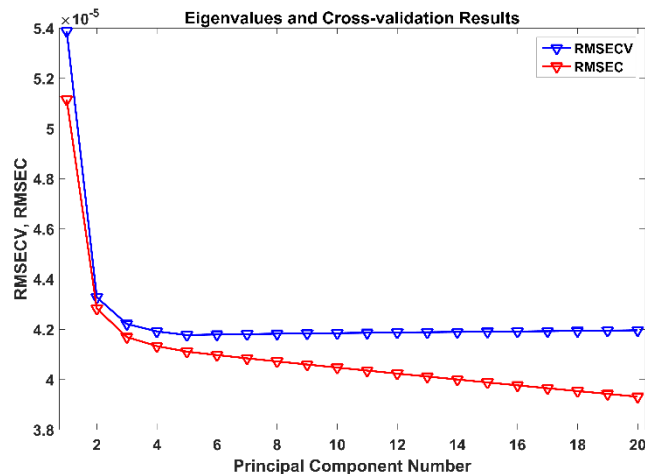


Figure III. 1 Evolution de l'erreur quadratique moyenne d'apprentissage (en rouge) et de celle estimée par validation croisée (en bleu) en fonction du nombre de composantes principales.

III.3.2. La Résolution Multivariée de Courbes par Moindres Carrés

Alternés (MCR-ALS)

La MCR-ALS se base aussi sur le critère de maximisation de la variance extraite sous un ensemble de contraintes. Elle a été développée initialement pour la séparation d'espèces chimiques en chromatographie [8, 9]. La première différence entre la MCR et la PCA est que, en MCR-ALS, S (cf. équation 1) contient de spectres réels, alors qu'en PCA, S n'exprime que des combinaisons des variables de S . Deuxièmement, en MCR-ALS A contient des contributions. Il n'y a donc pas de contributions négatives, alors qu'en PCA, elle ne représente que les coordonnées des observations sur chaque composante selon les combinaisons linéaires des variables contenues dans S . Il est donc possible d'obtenir des "scores" négatives.

La MCR-ALS est une méthode de résolution itérative. Il faut inclure une matrice de rotation T afin de calculer A et S . Alors l'équation bilinéaire s'écrit : $X=AS^T= (A*T)*(T^{-1}*S^T)$ et ensuite la régression par minimisation de la somme des carrés des résidus nous permet d'obtenir des solutions pour l'équation.

A et S^T sont calculées à partir de X de façon à minimiser la différence entre les données mesurées et les données reconstruites d'une itération à une autre. Cependant, une limitation est rencontrée : l'ambiguïté rotationnelle qui est illustrée par une infinité de solutions de décomposition de la matrice X . Pour surmonter ces difficultés, il a été proposé de caractériser la matrice de rotation T en imposant des contraintes telles que la non négativité sur les spectres et les proportions [10, 11], l'unimodalité (un seul maximum local) [11], ou encore la contrainte de sélectivité qui permet de définir des valeurs de A ou S connues pour être nulles. D'autres

contraintes sont envisageables telles que la contrainte d'égalité [12] et la contrainte dite du système fermé.

La décomposition de la matrice \mathbf{X} par MCR-ALS se fait en 5 étapes :

1. Détermination du nombre de composantes (spectres purs) par PCA.
2. Construction d'une estimation initiale du spectre \mathbf{S}_{ini} (ou de profils d'intensité, \mathbf{A}_{ini}). L'estimation initiale peut être construite par EFA (*Evolving Factor Analysis*) par SIMPLISMA (*SIMPLE-to-use Interactive Self-Modeling Mixture Analysis*) ou d'autres méthodes.
3. Ayant \mathbf{X} et \mathbf{S}_{ini} , on calcule sous contraintes \mathbf{A} par la méthode des moindres carrés par la relation : $\mathbf{A} = (\mathbf{X} * \mathbf{S}_{ini}) * (\mathbf{S}_{ini}^T * \mathbf{S}_{ini})^{-1}$.
4. Ayant \mathbf{X} et \mathbf{A} , on calcule sous contraintes \mathbf{S}_{cal} par la méthode des moindres carrés selon l'équation : $\mathbf{S}^T = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{X}$.
5. Reconstruction de \mathbf{X} en utilisant \mathbf{A} et \mathbf{S}^T . Ensuite on calcule l'erreur \mathbf{E} et le manque d'ajustement (Lack of fit ou Lof). Si le critère d'optimisation est satisfait, le procédé est terminé, sinon on retourne à l'étape 3 pour réduire au maximum les résidus.

Evolving Factor Analysis (EFA)

L'EFA comprend deux étapes de décomposition en valeurs singulières de sous-matrices de \mathbf{X} : EFA progressive (EFA forward) et EFA régressive (EFA backward). L'EFA progressive consiste à diviser la matrice des données en des sous-matrices dont le nombre de lignes augmente de 1 à n , pour détecter l'apparition ou disparition des espèces à travers la variation du rang de la sous-matrice. Puis on effectue la démarche en sens inverse, en détectant l'apparition ou la disparition des espèces en commençant par le dernier spectre et en remontant au premier [13]. L'EFA présentée par la Figure III. 2 montre quatre contributions ressortant du bruit ce qui valide le nombre de composantes.

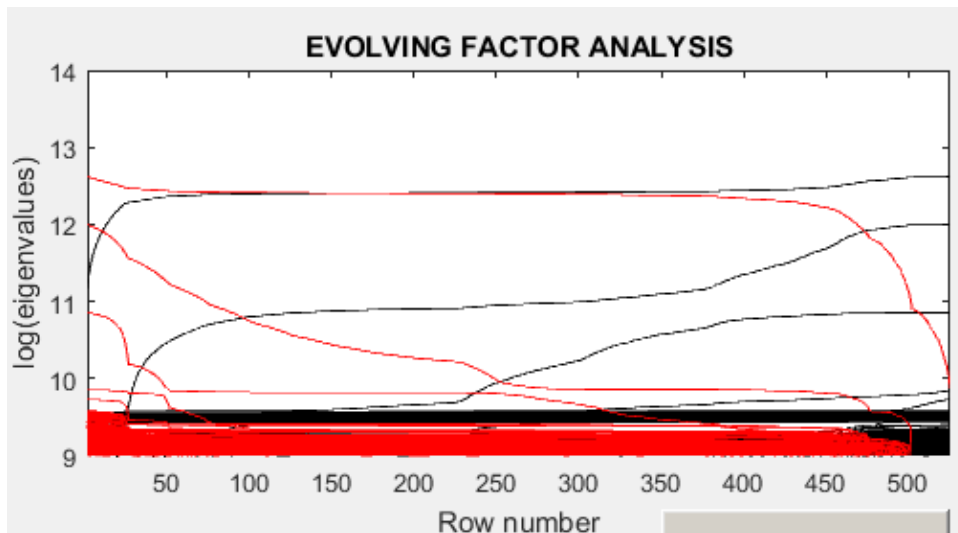


Figure III. 2 Graphe EFA, représentation du logarithme des valeurs singulières en fonction du numéro d'échantillon. Les courbes en noir sont fournies par EFA Forward et celles en rouge par EFA Backward.

Après avoir vérifié le nombre de composantes, on obtient la variation des proportions en fonction du délai (qui est illustré dans notre cas par le numéro du spectre, les spectres étant organisés par paquets de 25 répliquas par délai) (cf. Figure III.3).

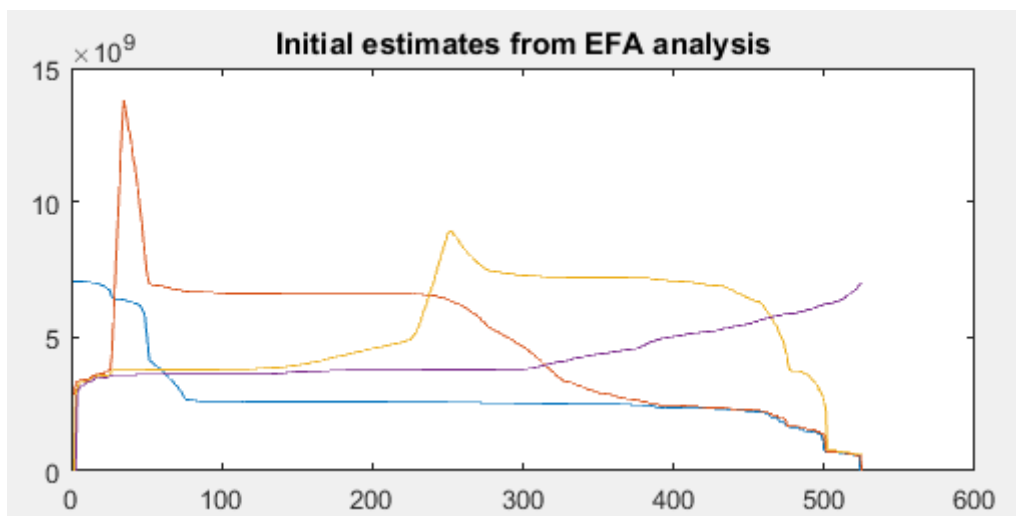


Figure III. 3 Graphe EFA, représentation de la variation des proportions en fonction du numéro de spectre.

Après avoir choisi le nombre de composantes, nous pouvons appliquer la résolution par la méthode des moindres carrés en introduisant des contraintes. Dans notre étude, nous appliquons uniquement la contrainte de non-négativité aux contributions et aux composantes, parce que les concentrations et les spectres d'émission ne peuvent pas prendre de valeurs négatives.

III.3.3.L'analyse en composantes indépendantes (ICA)

L'analyse en composantes indépendantes est une technique qui découle de la recherche de méthodes de séparation de sources, qui a été initialement définie par Héroult, Jutten et Ans [14, 15], alors qu'ils s'intéressaient à des problèmes de neurophysiologie au début des années 80. En LIBS, l'ICA est surtout utilisée pour l'analyse des spectres LIBS obtenu par l'instrument ChemCam [16, 17].

L'ICA vise à récupérer les signaux originaux "purs" en estimant une transformation linéaire qui assure l'indépendance statistique entre les signaux, en supposant que les intensités des signaux extraits ne suivent pas une distribution gaussienne.

L'hypothèse sous-jacente d'ICA est que chaque ligne de la matrice de données est une somme pondérée de signaux sources, les coefficients de pondération étant proportionnels à la contribution de ces signaux sources aux signaux observés. Les signaux sources d'origine et leurs proportions dans les mélanges observés sont tous les deux inconnus. En ICA, X n'est pas considéré comme un ensemble de points dans un espace multidimensionnel, mais plutôt comme une série de signaux avec un certain nombre de sources communes. ICA vise à extraire ces sources, qui sous-tendent les signaux observés, ainsi que leurs proportions.

Les signaux « sources » ou « purs » sont indépendants, donc la variation de l'un ne devrait pas influencer celle de l'autre. Il est à noter que le terme « pur » ne signifie pas strictement un seul composé mais plutôt le signal résultant d'un seul phénomène physico-chimique.

Pour décomposer le système (obtenir des profils sources), on calcule une matrice de 'démélange' ou de séparation, W qui devrait être l'inverse de la matrice de mélange original, A .

$$\text{Ainsi, } W * X = W * A * S = S$$

Pour estimer W , plusieurs algorithmes se basant sur des approches différentes peuvent être utilisés selon l'objectif de l'étude. Nous citons JADE (« Joint Approximate Diagonalization of Eigen-matrices » [18]), Mean-Field ICA (MFICA [19]), Infomax ICA [20], Fast ICA [21] et Kernel ICA (KICA [22]). Les résultats obtenus par ces algorithmes permettent d'obtenir une approximation des sources S que nous cherchons.

A partir de cette matrice S on peut calculer les proportions, A , par l'équation suivante :

$$A = X * S^T (S * S^T)^{-1}.$$

Les spectres d'émission optique, issues de la LIBS ne peuvent pas contenir de signaux négatifs, c'est pourquoi nous avons choisi l'algorithme pour lequel une contrainte de non-négativité peut être appliquée, la MFICA, qui sera décrite dans le paragraphe suivant.

III.3.3.1. Mean Field independent component analysis (MFICA)

La Mean field independent component analysis (MFICA) est une technique de séparation aveugle de sources développée en 2002. Bien que l'algorithme lui-même soit «aveugle», les composantes sont fortement influencées par le choix des contraintes que l'on peut introduire dans le calcul du modèle. MFICA est un algorithme qui se base sur le Théorème de Bayes :

$$P(\mathbf{S}, \mathbf{A} | \mathbf{X}) = P(\mathbf{X} | \mathbf{S}, \mathbf{A}) \times \frac{P(\mathbf{S}, \mathbf{A})}{P(\mathbf{X})}$$

Le terme $P(\mathbf{S}, \mathbf{A})$ est la probabilité conjointe a priori de \mathbf{S} et \mathbf{A} . Elle est « antérieure » au sens qu'elle précède toute information sur \mathbf{X} .

Le terme $P(\mathbf{S}, \mathbf{A} | \mathbf{X})$ est appelée la probabilité a posteriori de \mathbf{S} et \mathbf{A} sachant \mathbf{X} . Elle est « postérieure », au sens qu'elle dépend directement de \mathbf{X} . Cette densité regroupe toute l'information dont on dispose.

Le terme $P(\mathbf{X} | \mathbf{S}, \mathbf{A})$, pour un \mathbf{X} connu, est appelée la fonction de vraisemblance. Ce terme traduit la probabilité d'obtenir les réponses observées en tenant compte des valeurs de \mathbf{X} .

De même, le terme $P(\mathbf{X})$ est appelé la probabilité des observations.

L'intérêt particulier de cette approche est de tenir compte simultanément de connaissances a priori et de l'expérience contenue dans les données.

Cet algorithme se caractérise par la possibilité d'introduire des contraintes de positivité sur les composantes et les proportions. La première chose à noter est que cet algorithme itératif prend en charge dans le calcul les signaux observés \mathbf{X} et le bruit associé. Le bruit est supposé être gaussien de moyenne nulle et de covariance Σ . Le théorème de Bayes pour la MFICA s'écrit :

$$P(\mathbf{S} | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \Sigma) = P(\mathbf{X} | \mathbf{A}, \Sigma, \mathbf{S}) \times \frac{P(\mathbf{S})}{P(\mathbf{X} | \mathbf{A}, \Sigma)}$$

Dans cette approche, $P(\mathbf{X} | \mathbf{A}, \Sigma, \mathbf{S})$ est calculée, étant la probabilité pour les paramètres (matrice de mélange \mathbf{A} et la covariance du bruit Σ) et les sources, donnant la matrice de données \mathbf{X} . Cela signifie que les paramètres et les sources sont calculés d'une façon à donner la plus haute probabilité de la matrice d'observation \mathbf{X} (probabilité maximale). Si l'information a priori sur

les paramètres est prise en compte, le procédé devient le maximum a posteriori (MAP). Ensuite, les sources (**S** et **A**) et la covariance de bruit sont estimées à partir de la moyenne de leur distribution postérieure en maximisant la MAP [23, 24].

Une description approfondie de la théorie de la MFICA est donnée par Højen-Sørensen [19]. Le paragraphe suivant décrit la méthode utilisée pour déterminer le nombre de composantes indépendantes permettant de décrire correctement le jeu de données.

III.3.3.2. MF_ICA_By_Blocks

Cette méthode est directement adaptée de la méthode ICA-by-blocks développée par Boveresse et al [25]. Elle consiste à diviser la matrice **X** en un nombre **B** de blocs ayant la même dimension et représentatifs de la matrice **X**, entière. Ensuite, pour chacun de ces blocs, plusieurs modèles MFICA sont calculés avec un nombre croissant d'ICs, allant jusqu'à un nombre maximal **Fmax**, qui doit être supérieur au nombre optimal d'ICs prévu. Les ICs renfermant de l'information significative (correspondant à de « vrais » signaux purs) seront présentes dans tous les blocs et fortement corrélées entre elles. Par contre, les ICs extraites d'un bloc contenant du bruit auront de faibles corrélations avec les ICs extraites des autres blocs.

Ensuite les coefficients de corrélation entre les ICs sont représentés graphiquement en fonction du nombre d'ICs et permettent de déterminer le nombre optimal d'ICs.

Considérons l'exemple présenté dans la Figure III.4, où $F_{max} = 30$ et $B = 2$. Nous pouvons remarquer que les corrélations pour les 30 modèles MFICA calculés restent supérieures à 0,9 jusqu'à $nF=6$. Elles chutent ensuite à des valeurs très faibles. Par conséquent, et dans un cas pareil, le nombre d'ICs optimal (nF_{opt}) sera égal à 6.

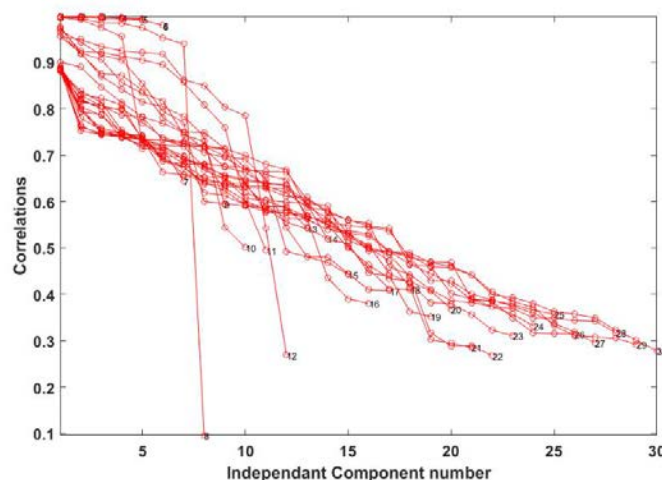


Figure III. 4 Représentation des vecteurs de corrélations pour $B=2$, $F_{max}=30$ et $nF_{opt}=6$.

Pour une représentation plus simple, nous pouvons tracer l'évolution des plus faibles corrélations (lowest correlations) en fonction du nombre de composantes. La Figure III.5 montre le graphe correspondant, associé à la figure précédente, et qui nous permet aussi de choisir 6 composantes indépendantes comme nombre optimal.

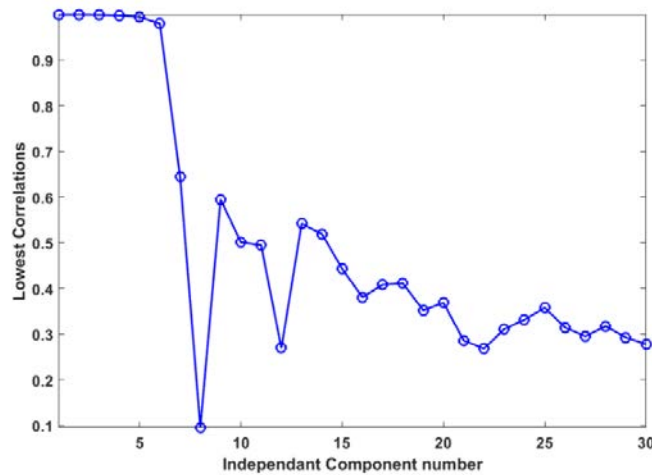


Figure III. 5 Représentation des plus faibles corrélations pour $B=2$, $F_{max}=30$ et $nF_{opt}=6$.

Nous pouvons remarquer qu'il y a une diminution des corrélations jusqu'à $nF = 8$, puis celles-ci ré-augmentent. Cette ré-augmentation est due au fait que les ICs ne sont pas extraites dans le même ordre pour les différents blocs. En conséquence, un signal particulier pourrait être extrait plus tard d'un bloc et pas de l'autre. Dans ce cas, nous pourrions assister à une diminution des corrélations. Les corrélations ré-augmentent quand ce signal est extrait des autres blocs.

III.3.4 Exemples d'application des méthodes multivariées

Dans la littérature, ces méthodes ont été le choix de plusieurs auteurs pour l'étude des données résolues temporellement. Quelques exemples sont illustrés dans le tableau suivant.

Tableau III. 1 Exemples d'application de trois méthodes multivariées à l'analyse de données spectrales résolues temporellement.

Domaine d'application	Méthode chimiométrique	Commentaire
Spectroscopie d'absorption des rayons X [26]	PCA	Détermination de la structure locale des formes intermédiaires de composés organo-métalliques d'activation de l'isocyanure de nickel au cours de la réaction de polymérisation, et de la variation de leur concentration en fonction du temps. La première étape était d'extraire les spectres de formes intermédiaires ainsi que leur nombre par PCA. La seconde étape a consisté à déterminer la structure de ces formes par simulation.
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [27]	PCA	La PCA couplée à l'infrarouge a été utilisée pour caractériser la photo-oxydation du polypropylène (PP) et identifier les produits photo-oxydatifs à différents moments d'oxydation. Les résultats ont montrés que l'intensité de la photo-oxydation augmente avec le temps et que la nature des produits d'oxydation change. Il est à noter que pendant cette étude un produit d'oxydation intermédiaire a été détecté pour la première fois.
Fluorescence frontale 3D [28]	ICA	L'étude des interactions de l'huile d'olive avec des emballages en plastique a montré que la vitamine E reste stable au cours du temps et que les hydroperoxydes se dégradent au cours du temps pour former des produits d'oxydation secondaires. Les antioxydants migrants du plastique stabilisent l'huile. Le calcul d'acidité libre et des valeurs de peroxyde ont validé les résultats obtenus par l'ICA.
Imagerie par résonance magnétique fonctionnelle [29]	ICA et FCM (fuzzy clustering method)	Ces deux méthodes ont été utilisées pour discriminer la contribution des différents réseaux de régions du cerveau dans les processus sensoriels et cognitifs (la perception auditive, l'imagerie mentale et la réponse comportementale).

Spectroscopie d'absorption multicanalrésolue temporellement (MTRAS) [30]	ICA et PCA	Ces deux méthodes ont été utilisées pour extraire des traces d'absorbants à base d'I ₂ /O ₃ en décomposant un ensemble de spectres à différents délais temporels.
Spectroscopie d'absorption des rayons X [31]	MCR-ALS	Une réduction en deux étapes a été mise en évidence après avoir utilisé la MCR-ALS pour étudier la spéciation des espèces de cuivre présentes lors de la réduction de catalyseurs à base de cuivre.
Infrarouge et UV-Visible [32]	MCR-ALS	En appliquant des contraintes en MCR-ALS à des données simulées d'IR et d'UV, les auteurs ont pu résoudre les problèmes liés au décalage spectral et au changement de la forme des raies.
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [33]	MCR-ALS	Etude de l'influence de l'illumination sur la photo-dégradation de la quinone dans les membranes photosynthétiques des bactéries <i>Rhodobacter Sphaeroides</i> .
Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-visible [34]	EFA (Evolving factor analysis) et MCR-ALS	Identification d'un état intermédiaire de benzophénone et détermination de ses propriétés spectrocinétiques en étudiant les spectres résolus temporellement.

Ces exemples montrent que l'exploitation simultanée des deux dimensions spectrale et temporelle permet d'accéder à des nouvelles informations physiques. L'utilisation des méthodes multivariées améliorent la compréhension et l'interprétation de ces nouvelles informations.

Notre objectif à ce stade est donc de déterminer le potentiel de ces méthodes multivariées pour la description et l'interprétation physique de l'évolution temporelle des spectres LIBS. Dans ce qui suit nous décrirons les expériences réalisées pour y parvenir ainsi que les différentes techniques chimiométriques utilisées.

III.4. Description du système expérimental

On précise que pour des raisons de stabilité du laser, un dispositif expérimental différent de celui optimisé et présenté au chapitre II a été utilisé pour effectuer les expériences nécessaires pour répondre aux objectifs fixés dans ce chapitre. Il est décrit ci-dessous.

Les expériences ont été faites sur un échantillon certifié d'aluminium quasi pur (Al-198f - Techlab). Sa composition chimique est donnée dans le tableau III.2.

Tableau III. 2 Composition chimique en concentration massique (%) de l'échantillon certifié d'aluminium, Al 198f (TechLab).

Elément	Concentration massique (%)
Aluminium (Al)	99.99
Silicium (Si)	0.002
Fer (Fe)	0.001
Cuivre (Cu)	0.005

Les mesures ont consisté à enregistrer le signal LIBS en faisant varier le délai temporel après le tir laser. Les différents spectres ont été acquis par un système LIBS commercial Mobilibs de la société IVEA. Le schéma du montage de la Mobilibs est représenté sur la figure III.6. Le système comporte un laser Nd:YAG à 266 nm. L'énergie de l'impulsion utilisée dans nos expériences est de 3 mJ, focalisée par une lentille de 250 mm de distance focale sur un spot de 50 µm de diamètre. La collecte du signal émis par le plasma se fait de façon colinéaire avec le faisceau laser incident grâce à un objectif achromatique. Le miroir qui injecte le laser est petit et occulte une partie de la lumière collectée. Le plasma est imagé sur l'entrée d'une fibre optique ayant un diamètre de cœur égal à 550 µm. L'autre extrémité de cette fibre est connectée à un

spectromètre à Echelle (Andor Mechelle) couvrant la gamme 200-900 nm avec un pouvoir de résolution $\lambda/\Delta\lambda \sim 4000$. Le détecteur utilisé est une caméra CCD intensifiée iStar-DH734-18F03 (Andor Technology) caractérisée par une matrice de 1024 x 1024 pixels et dont la taille d'un pixel est de $13 \times 13 \mu\text{m}^2$.

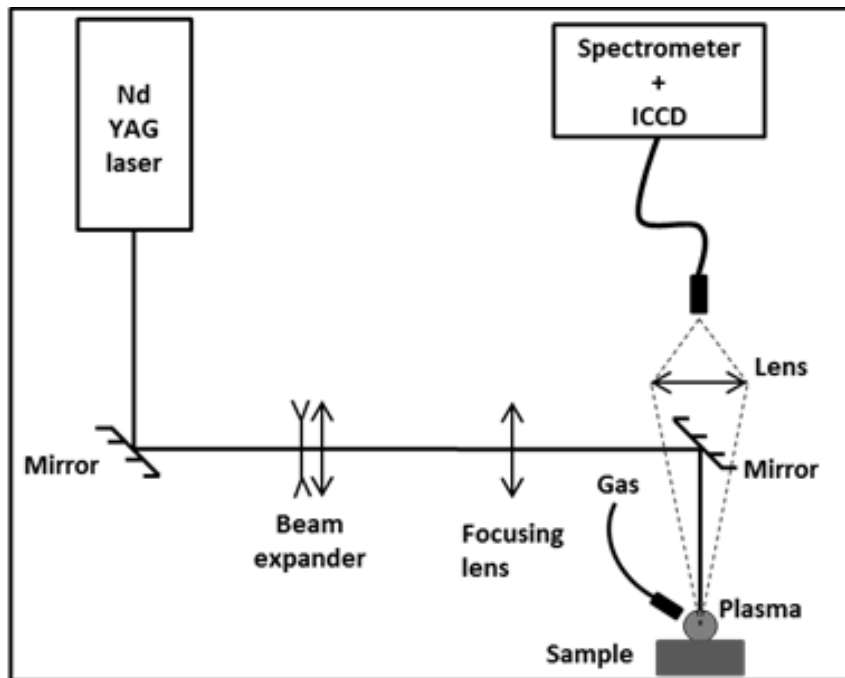


Figure III. 6 Schéma du système Mobilibs utilisé pour l'étude temporelle de l'émission du plasma.

L'aluminium a été choisi dans un premier temps pour tester les potentialités des méthodes chimométriques car il produit un spectre simple, comprenant peu de raies. Un premier jeu de données a été enregistré au cours de la thèse de Rawad Saad soutenue en 2014 [35, 36]. Les spectres ont été acquis en faisant varier le délai de la mesure de 0.2 à 15 μs . Pour chaque délai, 25 spectres de 50 tirs chacun ont été enregistrés. 2 pré-tirs ont été réalisés au préalable afin de décaper la couche d'oxydation de surface. La durée de la porte temporelle d'intégration du signal a été adaptée aux différents délais afin de compenser la diminution d'intensité du signal lors du refroidissement du plasma. Le tableau III.3 indique le délai et la porte de mesure utilisés :

Tableau III. 3 Paramètres temporels d'acquisition.

Délai (μ s)	Porte (μ s)	Délai (μ s)	Porte (μ s)	Délai (μ s)	Porte (μ s)	Délai (μ s)	Porte (μ s)	Délai (μ s)	Porte (μ s)
0.2	0.1	0.7	0.1	1.1	0.3	2.5	0.5	5.5	1.5
0.3	0.1	0.8	0.1	1.4	0.3	3	0.5	7	3
0.4	0.1	0.9	0.1	1.7	0.3	3.5	1	10	5
0.5	0.1	1	0.1	2	0.5	4.5	1	15	10
0.6	0.1								

Par ailleurs, ces spectres ont été enregistrés à pression atmosphérique sous quatre atmosphères : l'air, l'azote, le néon et un mélange argon/néon (50% / 50 % en volume). L'air et l'azote ont été choisis afin de pouvoir observer les réactions chimiques entre l'aluminium et l'oxygène et/ou l'azote. Ces deux atmosphères ont une composition chimique et une masse moléculaire proches. Le mélange argon/néon a été choisi car sa masse molaire est très proche de celle de l'air, tout en étant chimiquement inerte. Le néon a été choisi aussi pour sa neutralité et afin de pouvoir le comparer au mélange argon/néon [36]. Pour chaque atmosphère gazeuse, le jeu de données comprend donc 525 spectres, ordonnés par paquets de 25 par délai croissant. Chaque jeu de données a été traité par les trois méthodes chimiométriques : la PCA, la MFICA et la MCR-ALS.

Préparation des données

Dans un premier temps nous avons éliminé du jeu de données plusieurs bandes spectrales, sujettes à une auto-absorption prononcée conduisant au renversement de la raie : 308.22 nm, 309.27 nm, 394.40 nm, 396.15 nm. Nous avons également éliminé les raies autour de 305-307 nm situées sur le flanc de la raie très intense à 308.22 nm (il s'agit des raies à 305.01 nm, 305.47 nm, 305.71 nm, 305.90 nm, 305.99 nm, 306.43 nm, 306.61 nm). La raie du laser à 266 nm, visible dans les spectres en raison de la persistance de l'intensificateur même à long délai, a également été supprimée. Ainsi, les spectres traités par les trois méthodes chimiométriques comportaient 19654 longueurs d'onde. Aucun autre prétraitement n'a été appliqué.

Tous les traitements chimiométriques ont été effectués en utilisant Matlab R2015a (MathWorks, Natick, USA). La méthode PCA est appliquée avec la PLS_Toolbox 7.9.5 (Eigenvector). La méthode MF-ICA est obtenu à partir de l'ICA : DTU Toolbox pour Matlab v3 [37]. La boîte à outils MCR-ALS a été téléchargée à partir du site « Multivariate Curve Resolution Homepage » [38]. Les codes de l'ICA en utilisant Jade comme algorithme et de l'ICA-by-blocks sont issus des codes de Rutledge et son équipe (Toolbox IAQA) [18, 25].

III. 5. Analyse descriptive multivariée des spectres LIBS résolus temporellement

III.5.1. Comparaison des trois méthodes

Les résultats de cette partie ont fait l'objet d'un article soumis au Journal of Chemometrics.

Les figures III.7 à III.9 montrent les composantes et les proportions au cours du temps obtenues respectivement par PCA, MFICA et MCR-ALS. Dans tous les cas, nous avons trouvé un nombre optimal de composantes égal à 3. Les proportions associées à ces composantes ont été normalisées a posteriori par la porte d'acquisition (Tableau III. 3). Les espèces associées aux principales raies ou bandes d'émission visibles dans les composantes sont indiquées. On y retrouve les ions Al^+ , les atomes d'aluminium neutre ainsi que l'azote et l'oxygène provenant de l'air ambiant, et enfin la molécule AlO formée par réaction entre les atomes d'aluminium ablatés et l'oxygène [36]. Les différentes raies observées sont présentées dans le tableau III.4.

Tableau III. 4. Tableau regroupant la longueur d'onde (λ), le produit gA avec g le niveau de dégénérescence et A le coefficient d'Einstein, les niveaux d'énergie inférieur et supérieur (E_i , E_k) des raies observées.

Longueur d'onde des raies (nm)	E_i (eV)	E_k (eV)	gA (s ⁻¹)
236.71 (Al)	0.000000	5.2363164	3.04e+08
256.80 (Al)	0.000000	4.8266319	7.68e+07
257.60 (Al)	0.0138938	4.8266319	2.40e+07
265.25 (Al)	0.000000	4.6728907	2.84e+07
281.62 (Al+)	7.420704	11.821967	3.57e+08
358.66 (Al+)	11.846618	15.302546	2.12e+09
466.30 (Al+)	10.598336	13.256459	1.74e+08
559.33 (Al+)	13.256459	15.472500	4.63e+08
624.34 (Al+)	13.076728	15.062034	7.77e+08
669.87 (Al)	3.1427211	4.9930887	2.00e+06
704.21 (Al+)	11.316595	13.076728	2.89e+08
705.66 (Al+)	11.316595	13.073079	2.89e+08
746.83 (N)	10.3358955	11.9955752	7.84e+07
777.20 (O)	9.1460911	10.7409313	2.58e+08
821.63 (N)	10.3358955	11.8444769	1.36e+08
844.64 (O)	9.5213637	10.9888615	1.61e+08
868.61 (N)	10.3259086	11.7528948	4.60e+07
877.39 (Al)	4.0216500	5.4343637	2.77e+06

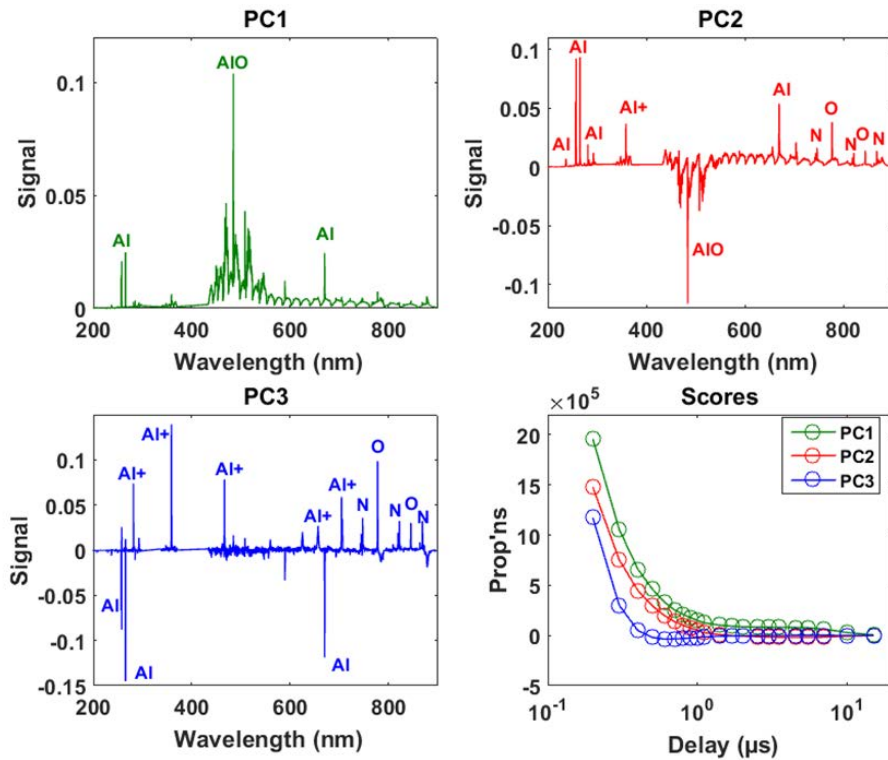


Figure III. 7 Les composantes principales et leurs proportions coordonnées factorielles associées, obtenues par PCA.

Les composantes obtenues par PCA représentées dans la figure III.7 sont difficiles à interpréter car elles montrent des signaux aussi bien positifs que négatifs, et dans lesquels les différentes espèces sont mélangées. Pour les trois composantes, les proportions décroissent au cours du temps car la variance du jeu de données est dominée par le refroidissement du plasma, se traduisant par une diminution continue de l'intensité globale.

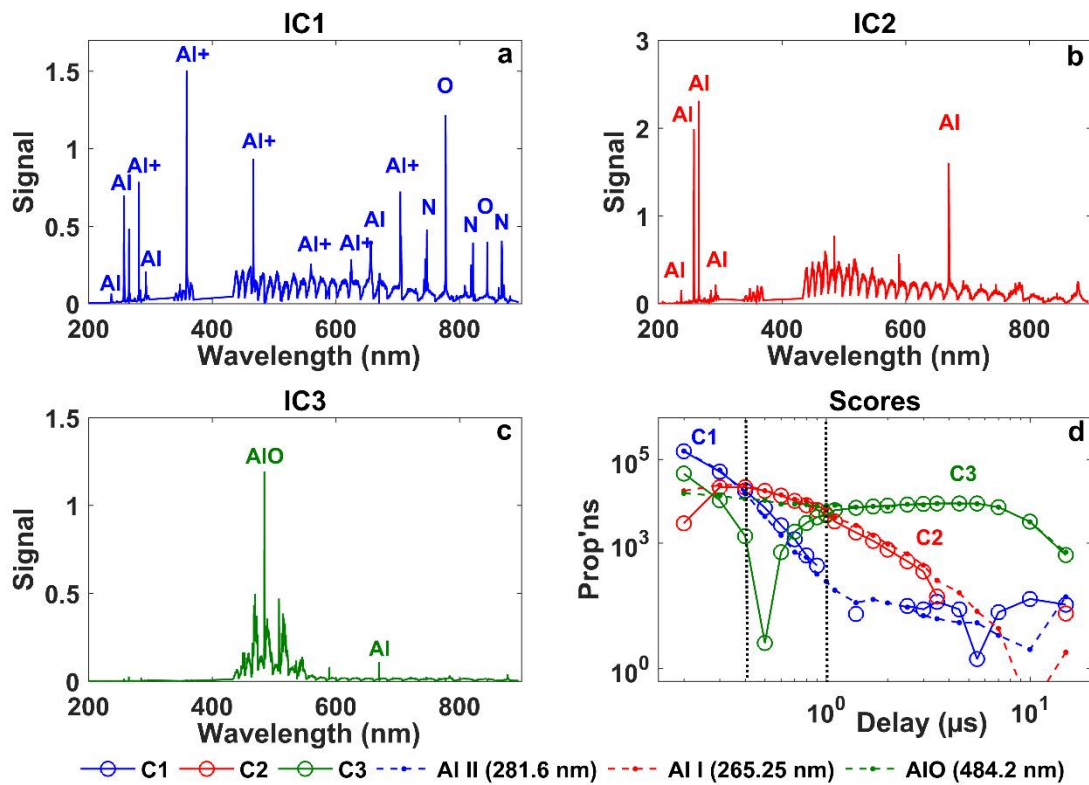


Figure III. 8 Les composantes indépendantes obtenues par MFICA (a-c), et leurs proportions associées (d, symboles ouverts) comparées aux mesures de référence (lignes pointillées).

La figure III.8 montre les composantes indépendantes et les proportions obtenues par MFICA. La première composante (III.8.a) illustre la présence des raies d'aluminium ioniques et neutres ainsi que les raies neutres de l'oxygène et de l'azote. Nous pouvons remarquer que c'est la seule composante où les raies d'oxygène, d'azote ainsi que les raies ioniques d'aluminium apparaissent de manière significative. Dans la figure III.8.b, la composante déterminée par MFICA montre uniquement les raies d'aluminium neutres donc cette composante est associée aux atomes neutres d'aluminium. La troisième composante obtenue (III.8.c) présente principalement les bandes moléculaires d'AIO, ainsi que les raies neutres d'aluminium. La Figure III.8.d montre les proportions moyennes par rapport aux mesures de référence décrites ci-après. Cette comparaison est utilisée comme outil de validation des performances de la technique multivariée utilisée pour représenter la réalité de l'évolution des différentes espèces dans le plasma.

Dans la première composante, sept raies d'aluminium ioniques ont été identifiées, avec des énergies d'excitation variant entre 11,82 et 15,47 eV. Nous avons observé que les évolutions temporelles des deux raies ioniques à 281,62 nm ($E_k = 11,82$ eV) et 358,66 nm ($E_k = 15,30$ eV) étaient très proches. Nous avons donc choisi la raie d' Al^+ à 281.62 nm comme mesure de

référence de l'évolution des raies d'émission ioniques. Comme le montre la Fig. III.8.d, la contribution de la première composante dans les spectres expérimentaux est majoritaire par rapport aux deux autres composantes entre 0 et 0,4 μs , et l'évolution temporelle des proportions de MFICA est très proche de celle de la mesure de référence. Les proportions diminuent très rapidement. Cette composante indique donc la présence d'ions Al^+ dans le plasma et leur recombinaison rapide pour former des atomes neutres dans les premières centaines de nanosecondes, ce qui conduit à une diminution rapide de leur émission. La mesure de référence pour la deuxième composante a été réalisée par la mesure de l'intensité de la raie d'Aluminium neutre à 265.25 nm au cours du temps. Cette composante est dominante entre 0,4 et 1 μs . L'évolution obtenue est très similaire à celle des proportions de la MFICA, qui diminuent de façon continue à partir de 400 ns après le tir laser en raison de l'expansion du plasma et de son refroidissement. La contribution de la troisième composante domine après 1 μs . En comparant les proportions de cette composante à la méthode de référence, définie comme l'intensité de la bande moléculaire à 484,2 nm, il est clair que la MFICA décrit bien l'évolution du signal AIO après 1 μs . Par conséquent, nous pouvons dire que les molécules AIO commencent à se former à partir de ce délai, ce qui est cohérent avec les travaux précédents [35, 36]. L'émission d'AIO est maximale à environ 7 μs puis elle diminue avec le refroidissement du plasma. Avant 1 μs , on observe que l'intensité diminue. Ceci est dû au fait qu'avant 1 μs , il n'y a pas formation des raies moléculaires et puisque la forme du continuum (cf Paragraphe I.4.1.5) ressemble à la forme des raies moléculaires, l'évolution des proportions avant 1 μs sur la troisième composante illustre l'évolution du continuum qui diminue avec le refroidissement du plasma.

Nous pouvons noter que la MFICA révèle des informations sur les deux phénomènes indépendants qui se produisent au cours de la durée de vie du plasma, la recombinaison ionique et la formation moléculaire.

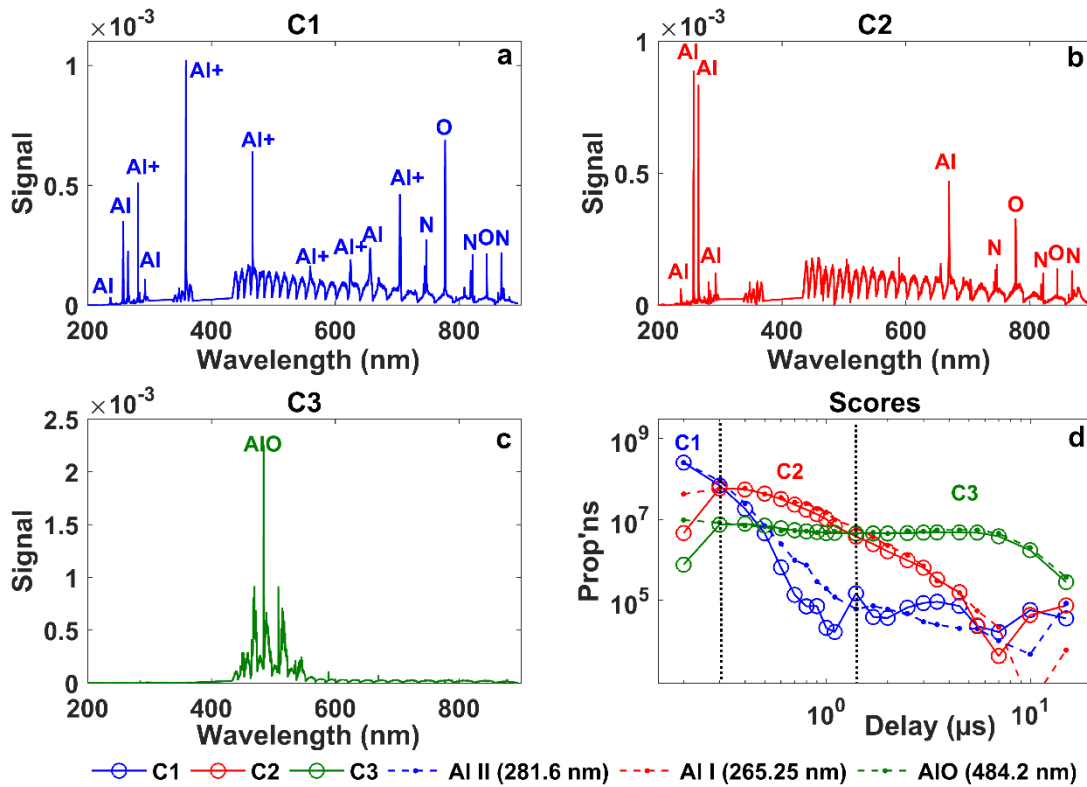


Figure III. 9 Les composantes obtenues par MCR-ALS (a-c), et leurs proportions associées (d, symboles ouverts) comparées aux mesures de référence (lignes pointillées).

La Figure III.9 montre les composantes et les proportions obtenues par MCR-ALS. De même que pour les résultats de la MFICA, la première composante (III.9.a) est associée aux raies ioniques d'aluminium. La seconde composante (III.9.b) illustre la présence des raies neutres d'Al associées à celles de N et O. Dans la troisième composante (III.9.c), seules les bandes AIO sont visibles. L'évolution des proportions de la MCR-ALS par rapport aux mesures de référence est représentée sur la figure III.9.d et il est à noter que l'évolution temporelle pour chacune des trois composantes est très proche de la mesure de référence correspondante. Comme pour la MFICA, la décomposition obtenue en MCR-ALS traduit la recombinaison des ions à délai court (C1-C2), puis la formation des molécules à délai long (C2-C3).

Dans l'ensemble, la capacité de la MFICA et de la MCR-ALS à décrire l'ensemble des données est très similaire, et meilleure que la PCA, comme le montre le bon accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes et les mesures de référence. Cependant, en regardant plus en détail, deux différences apparaissent, la première est dans l'évolution des proportions de la troisième composante avant $1\mu\text{s}$. En MFICA, les proportions avant $0.6\mu\text{s}$ illustrent l'évolution du continuum puisque la forme de ce dernier ressemble à la structure moléculaire. Et à partir de $0.6\mu\text{s}$, les proportions illustrent le début de formation des raies moléculaires. Tandis qu'en MCR-ALS, avant $1\mu\text{s}$, les proportions sont constantes n'illustrant pas le début de formation

des raies moléculaires. La MFICA donne donc une description plus physique de ce qui se déroule dans le plasma, puisqu'elle représente la disparition du continuum.

La deuxième différence est illustrée par la présence des raies d'oxygène et d'azote sur la deuxième composante en MCR-ALS et leur absence en MFICA. Les spectres résiduels obtenus par MFICA et MCR-ALS, en moyenne sur l'ensemble des données, figurent sur la Fig. III.10. Le premier (III.10. a) présente les résidus obtenus sur ces raies. A 0.7 μs après le tir laser, la MCR-ALS surestime les raies d'oxygène et d'azote tandis que les résidus obtenus par MFICA sont proches de zéro. De même, à 7 μs après le tir laser (III.10. b), les résidus de la MCR-ALS sont proches de zéro tandis que la MFICA surestime l'intensité de la raie d'aluminium à 669,87 nm. La raison de cette observation est difficile à expliquer, mais dans l'ensemble, la différence entre les deux méthodes est très faible.

Par conséquent, ces différences n'ont pas de véritable importance pour l'analyse d'un échantillon. Enfin, les deux méthodes permettent de modéliser correctement les phénomènes qui ont lieu entre les espèces, et la conclusion générale de cette étude est que, dans notre cas, les solutions obtenues par MFICA sont équivalentes à celles de la MCR-ALS. Toutefois, il convient de noter que l'introduction de plus de contraintes dans le modèle MCR-ALS conduirait certainement à un ajustement plus précis des spectres expérimentaux. Il faut noter que malgré les hypothèses différentes dans les deux cas, indépendance des sources en MFICA et maximisation de la variance sous la contrainte de non négativité en MCR-ALS, on accède à une bonne représentation des données en utilisant les deux méthodes. Ce qui montre la puissance des méthodes chimiométriques dans la description des données spectro-temporelles en LIBS. C'est la MFICA que nous retenons pour la suite, car elle donne une description plus physique du signal de l'atmosphère ambiante (illustre la vraie évolution de l'azote et de l'oxygène au cours du temps) et car elle demande moins de temps de calcul que la MCR-ALS.

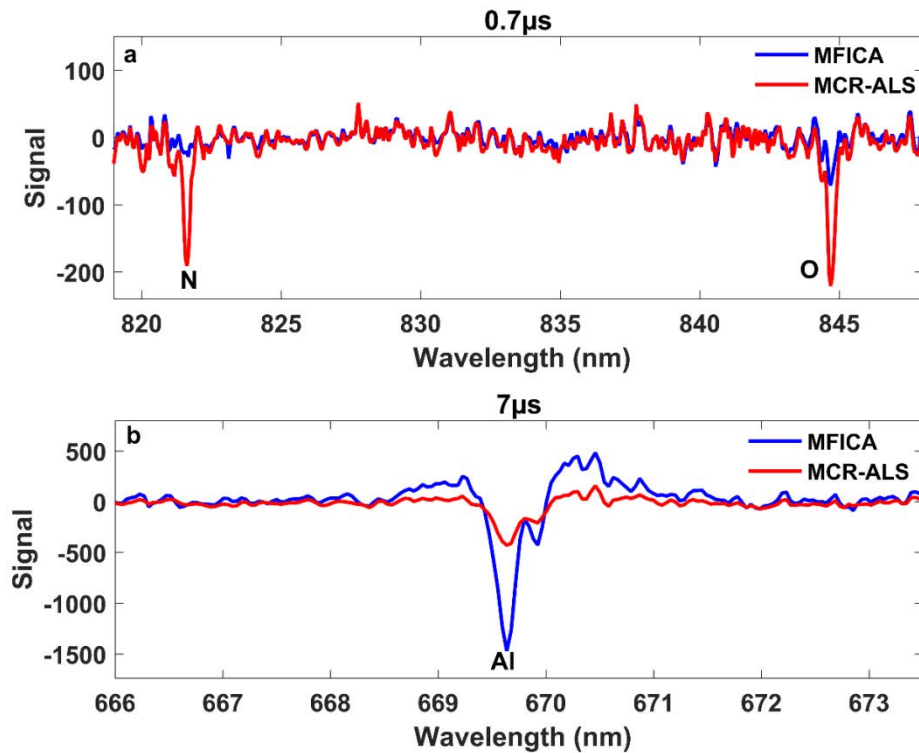


Figure III. 10 Résidus obtenus par MFICA et MCR-ALS, moyennés sur l'ensemble des données (a) dans la gamme spectrale 820-850 nm 0,7 μ s après le tir de laser, (b) dans le domaine spectral 666-673 nm 7 μ s après le tir laser.

III. 5.2 Application de la MFICA

III. 5.2.1 Comparaison des différentes atmosphères

La méthode MFICA a ensuite été appliquée aux spectres obtenus sous les quatre atmosphères mentionnées à la section III.3. Dans tous les cas, 3 composantes permettent de décrire le jeu de données.

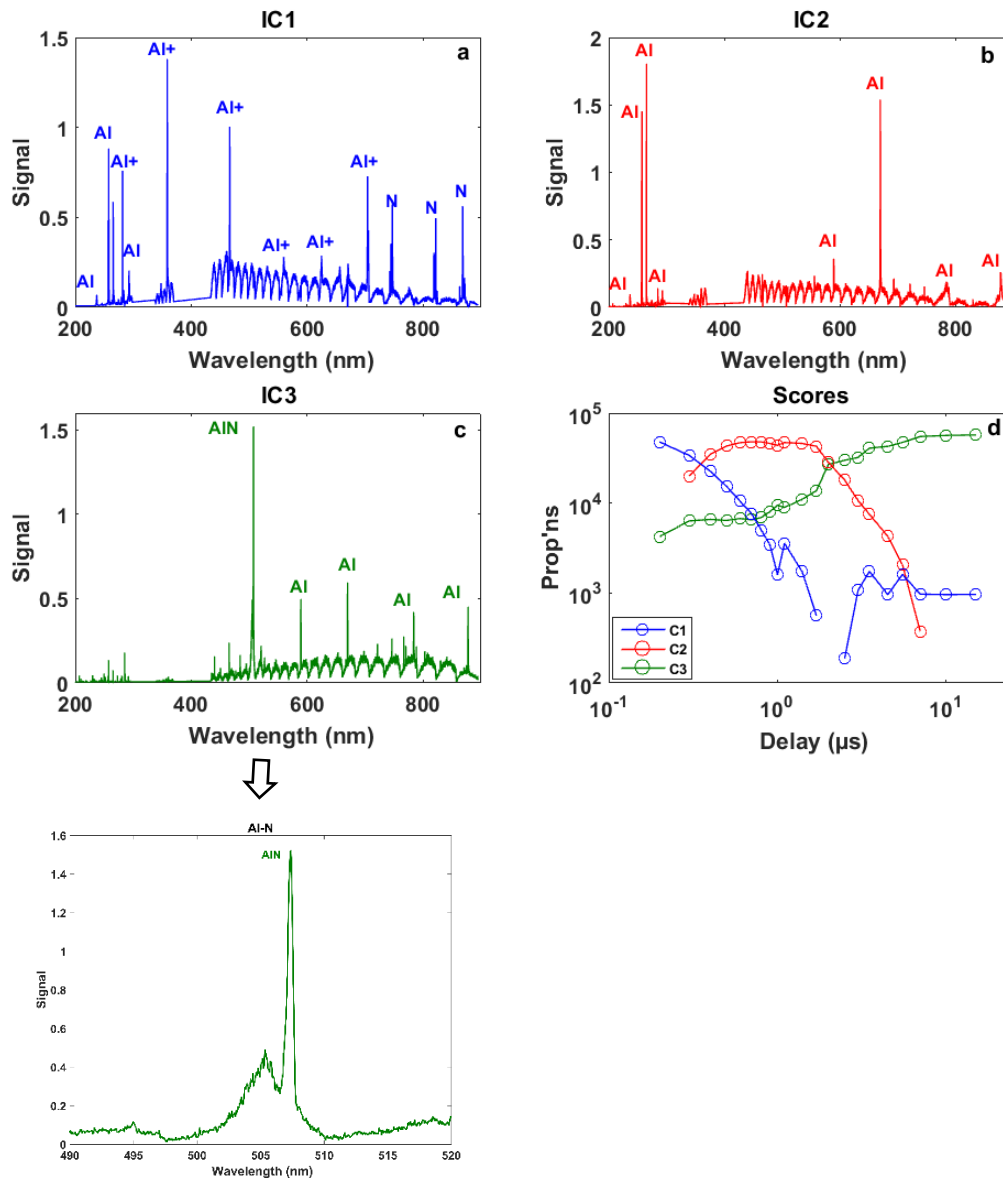


Figure III. 11 Les composantes (a-c) et leurs proportions associées (d) obtenues par MFICA sous azote.

Les composantes sous azote sont semblables à celles sous air. La première composante (Figure III. 11.a) illustre la présence des raies ioniques et neutres d'aluminium avec les raies d'azote. La deuxième composante est associée aux raies neutres d'Al (Figure III. 11.b), tandis que la troisième composante illustre la présence des raies atomiques d'Al ainsi que la bande moléculaire d'AlN à 507.68 nm (Figure III. 11.c). Les évolutions des proportions pour la première et la deuxième composante sont similaires à celles sous air. L'émission de la molécule d'AlN apparaît à partir de 1 μ s mais est cependant plus faible que celle d'AlO formée sous air. Notons au passage que dans l'air, aucun signal moléculaire d'AlN n'a été observé malgré la présence de 80% de N_2 dans l'air. Comme discuté en détail par R. Saad [35], ceci est dû au fait

que les constantes d'équilibre des molécules AIO sont beaucoup plus élevées que celles des molécules AlN. Ces constantes sont données en annexe A. Dans l'air, la formation d'AlN est donc tout à fait négligeable devant celle d'AIO, même à des températures de plusieurs milliers de Kelvins.

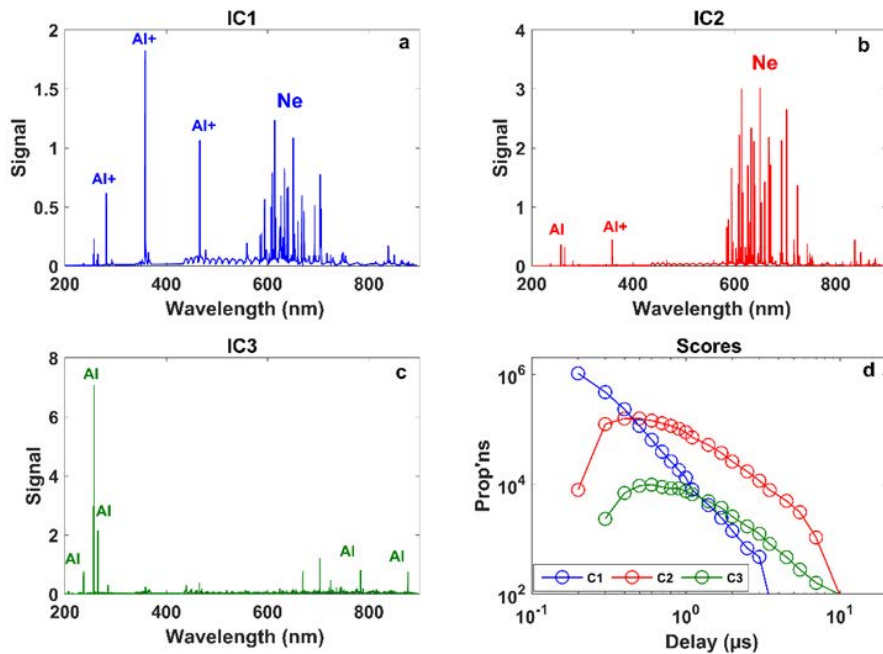


Figure III. 12 Les composantes (a-c) et leurs proportions associées (d) obtenues par MFICA sous Néon

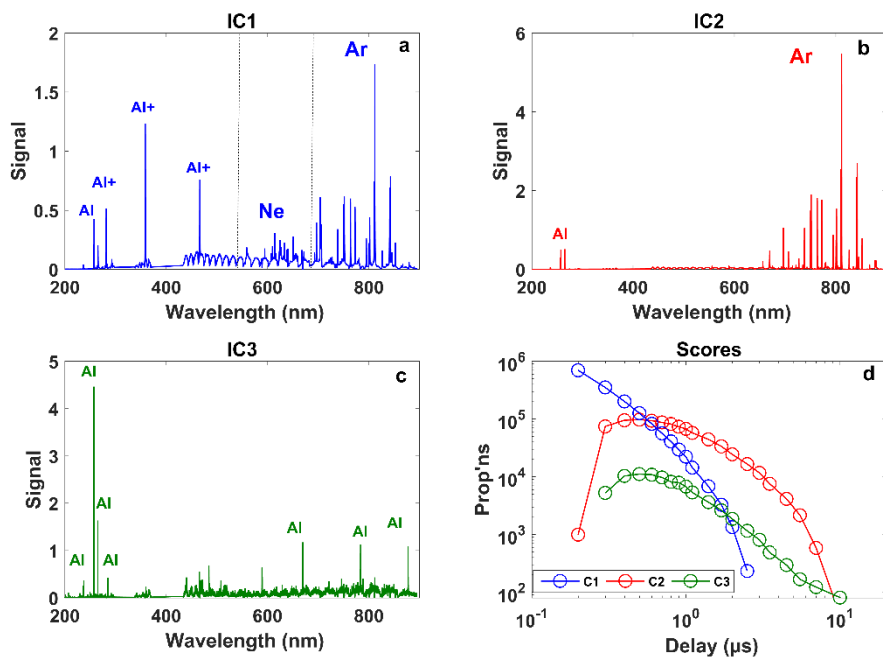


Figure III. 13 Les composantes (a-c) et leurs proportions associées (d) obtenues par MFICA sous Argon-Néon

Les composantes obtenues sous néon et argon/néon ainsi que leurs évolutions en fonction du temps sont représentées dans les figures III.12 et III.13. Sous néon, la première composante montre la présence des raies ioniques d'aluminium ainsi que les raies du néon, de même que la deuxième composante mais avec apparition des raies neutres d'aluminium sur cette dernière. La troisième composante illustre la présence des raies neutres d'Al avec disparition des raies du néon.

Sous Argon-néon, la première composante illustre la présence des raies neutres et ioniques d'Al de même que les raies du néon et d'argon. La deuxième composante montre la présence des raies neutres d'Al ainsi que les raies d'argon avec disparition des raies du néon. Sur la troisième composante, on observe la disparition des raies d'argon et on observe uniquement les raies neutres d'Al. Nous pouvons remarquer que le signal de l'argon persiste davantage que celui du néon, car l'énergie d'excitation des raies d'argon est plus basse que celle des raies de néon.

L'évolution des proportions sous néon et sous argon-néon est semblable, on observe une diminution de l'intensité pour la première composante due au refroidissement du plasma et à la recombinaison ionique. Cette évolution est identique à l'évolution de la première composante sous air et sous azote de même que pour la deuxième composante montrant une augmentation de l'intensité à délai court, attribuée à la formation des atomes neutres, puis cette intensité diminue avec le refroidissement du plasma. Les proportions associées à la troisième composante sous gaz rare sont identiques à celles de la deuxième avec la domination des proportions de la troisième composante à partir de 10 μ s indiquant la disparition des raies associées aux gaz à partir d'un délai de 10 μ s.

En comparant les spectres obtenus par ablation sous atmosphère inerte (néon ou argon/néon) et sous atmosphère réactive (air ou azote) plusieurs différences apparaissent :

- Dans la première composante, les ions Al^+ sont beaucoup plus présents par rapport aux atomes neutres sous néon et sous argon-néon par comparaison avec les résultats obtenus sous atmosphère réactive. De manière contre-intuitive, ceci est dû au fait que le plasma est initialement moins ionisé sous atmosphère inerte en raison du potentiel d'ionisation plus élevé pour le néon (21.6 eV) ou l'argon (15.8 eV) que pour l'oxygène ou l'azote (respectivement 12.1 et 15.6 eV). Ceci est cohérent avec la loi de Saha-Boltzmann [39], qui dit que pour une température de plasma donnée, le ratio ions/neutres est inversement proportionnel à la densité d'électrons.

- L'émission des ions Al^+ est plus longue sous atmosphère inerte, notamment sous néon. Compte tenu du fait que les plasmas réalisés sous les quatre atmosphères ont une dimension comparable [36] (ceci est un peu moins vrai dans le néon qui a une masse molaire inférieure à celle des trois autres milieux), ceci peut signifier que le plasma est initialement plus chaud, car le taux de recombinaison radiative dans le plasma est une fonction décroissante de la température [39], et se refroidit donc plus lentement. Cette température plus élevée peut aussi expliquer la persistance de l'émission de l'argon et du néon au-delà de 1 μs , car les raies de ces éléments observables dans les composantes ont des énergies d'excitation du même ordre, voire supérieures à celles de l'oxygène et de l'azote pour lesquels l'émission devient très faible à partir de ce délai.

On voit donc comment le traitement des spectres par la méthode MFICA permet de visualiser globalement l'émission temporelle des différentes espèces présentes dans le plasma, et d'en décrire qualitativement certaines caractéristiques, comme l'évolution de la température ou de la densité électronique, les recombinaisons ioniques ou la formation de molécules. Ainsi, nous avons clairement mis en évidence le potentiel exploratoire de cette méthode chimiométrique pour décrire et interpréter physiquement des spectres LIBS relativement simples. Ce type d'analyse est développé dans la section III.5.2.2, dans le cas de spectres un peu plus complexes, intégrant toutes les raies, y compris les raies renversées par auto-absorption.

III.5.2.2 Utilisation de la MFICA pour l'étude des raies

Dans ce qui précède nous avons supprimé du jeu de données certaines raies d'aluminium, notamment les raies renversées par l'auto-absorption, afin de simplifier l'interprétation et de nous concentrer sur les performances intrinsèques des méthodes chimiométriques testées. Cependant, il n'est pas toujours possible d'effectuer une telle sélection, notamment lorsque l'on a affaire à des spectres plus complexes (pouvant atteindre plusieurs centaines voire milliers de raies dans la bande spectrale 200-900 nm). Par conséquent il est important de comprendre comment la MFICA gère les spectres entiers, sans sélection préalable de bandes spectrales particulières. Pour cela nous avons effectué le traitement par MFICA des spectres entiers sous air et sous azote.

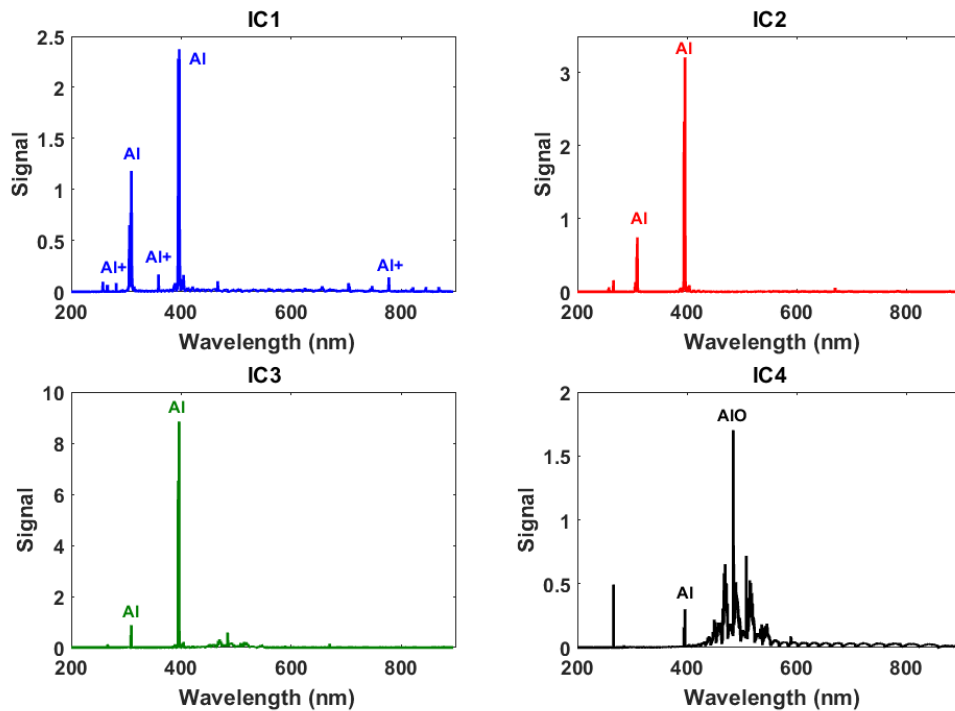


Figure III. 14 Les composantes associées obtenus par MFICA en analysant tout le spectre sous air

Par rapport au jeu de données expurgé des raies auto-absorbées, nous pouvons noter que 4 composantes au lieu de 3 sont nécessaires pour décrire les données Figure III. 14. Ceci est dû au fait que les deux doublets de l'aluminium les plus intenses précédemment écartés, à 308.22/309.27 et 394.40/396.15 nm, ont un profil de raie qui évolue significativement sur une échelle de temps longue. Cette évolution est prise en compte par une composante supplémentaire, qui en quelque sorte ajuste la forme et le rapport des raies dans une tranche temporelle intermédiaire.

Plus généralement, le profil des raies est susceptible d'être affecté au cours du temps de plusieurs manières :

- Le décalage spectral des raies dû à l'effet Stark. L'effet Stark est dû au champ électrique local intense provoqué par les espèces chargées du plasma, en forte densité à délai court. Il entraîne le décalage des niveaux d'énergie des atomes et donc la levée de dégénérescences, et se manifeste dans les spectres par un élargissement et un décalage des raies.
- L'élargissement dû à l'effet Stark à délai court, ou dû à l'auto-absorption.
- La modification complète de la forme de la raie en cas de renversement pour les raies fortement auto-absorbées

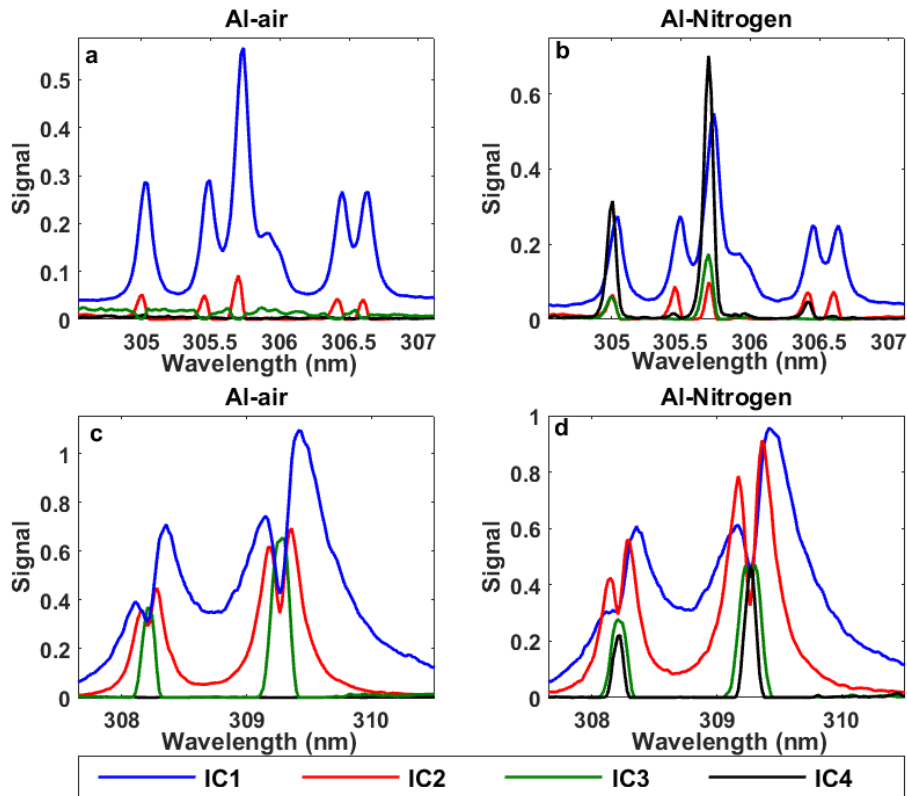


Figure III. 15 Comparaison des composantes obtenues sous air et sous azote dans la région spectrale entre 305 et 310 nm.

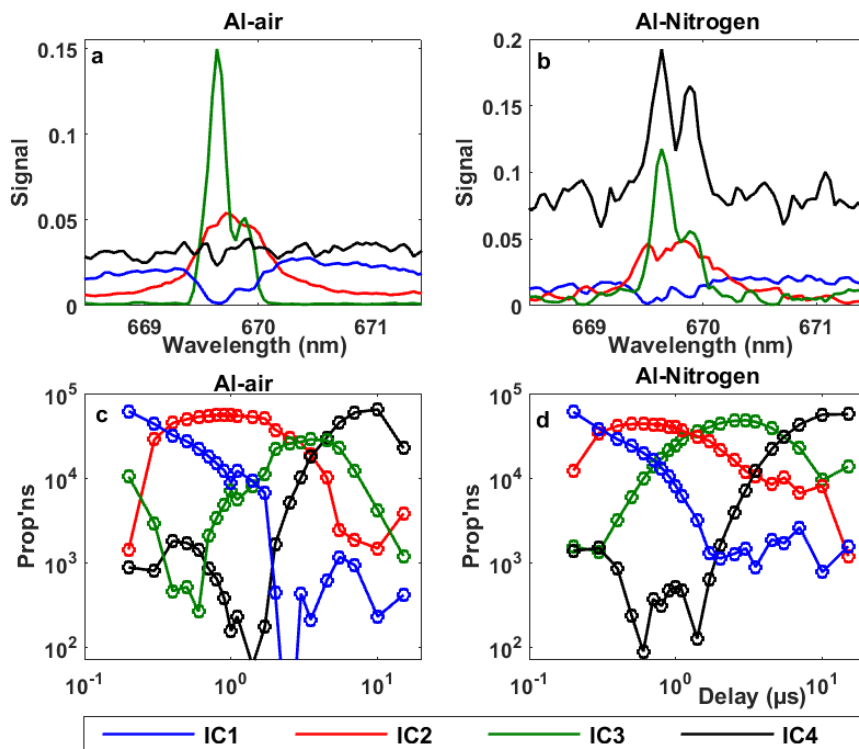


Figure III. 16 Comparaison des composantes obtenues sous air et sous azote dans la région spectrale entre 669 et 671 nm ainsi que les proportions associées.

Le comportement des raies d'aluminium sous air et sous azote est comparé dans les figures III.15 et III.16. Nous pouvons remarquer que l'ensemble de raies, entre 305 et 307 nm, est visible sur les deux premières composantes (délai $< 2 \mu\text{s}$ sous air et délai $< 1.1 \mu\text{s}$ sous azote). Il est peu affecté par l'élargissement et le décalage des raies, qui sont tout de même visibles. Nous pouvons aussi noter que les raies à 305.007 et 305.714 nm persistent sous azote jusqu'à un délai tardif (ces raies apparaissent sur la troisième et la quatrième composantes) et elles sont absentes sous air à ce délai-là. Ces résultats confirment les résultats obtenus par Saad [35] qui a expliqué ce phénomène par le fait que la population du niveau d'énergie supérieur de ces 2 raies est plus élevée que celle des autres raies en raison de l'excitation collisionnelle avec les atomes d'azote. L'apparition de cet effet d'excitation collisionnelle coïncide avec l'apparition des signaux des bandes moléculaires d'AlN sous azote. Cependant, cet effet disparaît lorsque le plasma se développe dans l'air. Cela signifie que la présence de 20% d'oxygène dans l'atmosphère ambiante élimine l'excitation collisionnelle entre les atomes d'aluminium et les molécules de diazote.

Sur la figure III.15 (c et d), on peut voir les raies du doublet à 308.22 et 309.27 nm, dont le niveau inférieur est le niveau fondamental, qui sont renversées en raison d'une auto-absorption très prononcée. Au fil des composantes, le délai augmentant, les raies s'affinent et le renversement est moins marqué. Et nous pouvons noter que ces raies persistent plus longtemps, jusqu'à la dernière composante, sous azote que sous air. Ceci est dû au fait que l'oxygène consomme plus rapidement que l'azote les atomes d'Al pour former AlO.

Enfin, la figure III.16 (a et b), illustre la présence de la raie à 669.60 nm ayant un niveau d'énergie inférieur à 3.14 eV. Cette raie est observable jusqu'à la troisième composante (délai $< 3.5 \mu\text{s}$) sous air, et jusqu'à la dernière composante sous azote. Elle est moins sujette à l'auto-absorption que le doublet précédent. On observe cependant un élargissement et un décalage spectral très marqués, probablement liés à l'effet Stark, qui diminuent avec les composantes successives à mesure que la densité du plasma diminue. Sur la troisième, la raie est même suffisamment fine pour que l'on puisse distinguer la raie voisine à 669.87 nm. Nous pouvons remarquer que cette raie persiste aussi jusqu'à des délais tardifs sous azote mais pas sous air à cause de la consommation de tous les atomes d'aluminium par l'oxygène de l'air. Ainsi on peut remarquer que le rapport des deux raies diminue entre la troisième et la quatrième composante. Le rapport est indépendant de la température puisque les deux raies ont des énergies de niveau semblables. Ceci serait dû à des réactions chimiques que nous n'avons pas encore eu le temps d'élucider. Ainsi, l'analyse simultanée des composantes et des proportions permet d'optimiser

le choix d'une raie, les paramètres temporels de mesure ainsi que l'atmosphère ambiante selon l'objectif fixé. Pour une application analytique, les critères de sensibilité, de rapport signal sur fond, et de répétabilité peuvent être utilisés. On donne ci-dessous quelques exemples, qui sont cependant limités dans le cas présent puisque nous avons analysé un métal pur :

- Si l'on souhaite analyser une raie ionique, on choisira le délai le plus court.
- Si l'on s'intéresse aux raies dans la bande 305-307 nm, on préférera la composante (dans notre cas C2) pour laquelle les raies sont plus fines et avec un meilleur rapport signal sur fond. Ici aussi, pour minimiser la contribution des raies ioniques, on évitera les délais les plus courts. La tranche temporelle 0.3-1 μ s sera favorable pour avoir le meilleur rapport signal sur bruit.

Nous avons donc montré comment le traitement des spectres complets par la méthode MFICA peut être mis à profit pour orienter le choix de la raie analytique, des paramètres temporels de mesure et de l'environnement gazeux. Ceci doit maintenant être complété par l'étude de matériaux réels plutôt que de métaux purs, et fait l'objet de la section suivante.

III.5.2.3 Application à l'analyse d'alliages Al/Si

Comme nous l'avons vu précédemment, les composantes obtenues par MFICA sont des composantes qui décrivent physiquement les phénomènes qui se passent dans le plasma (recombinaison ionique, formation moléculaire). Par conséquent, une composante représente par exemple la présence de toutes les espèces neutres mais ne sépare pas ces espèces entre elles. Cependant, en analyse quantitative, nous avons besoin de composantes pures correspondant à l'analyte à doser et aux éléments potentiellement interférents ou susceptibles d'engendrer un effet de matrice, pour mieux interpréter et comprendre la contribution de chaque élément sur la détermination de la concentration de l'analyte. D'où l'idée de tester l'ICA en utilisant l'algorithme JADE basé sur la diagonalisation de matrices [18] comme méthode d'amélioration de l'analyse quantitative. La représentation schématique de l'algorithme JADE est donnée dans la Figure III.17.

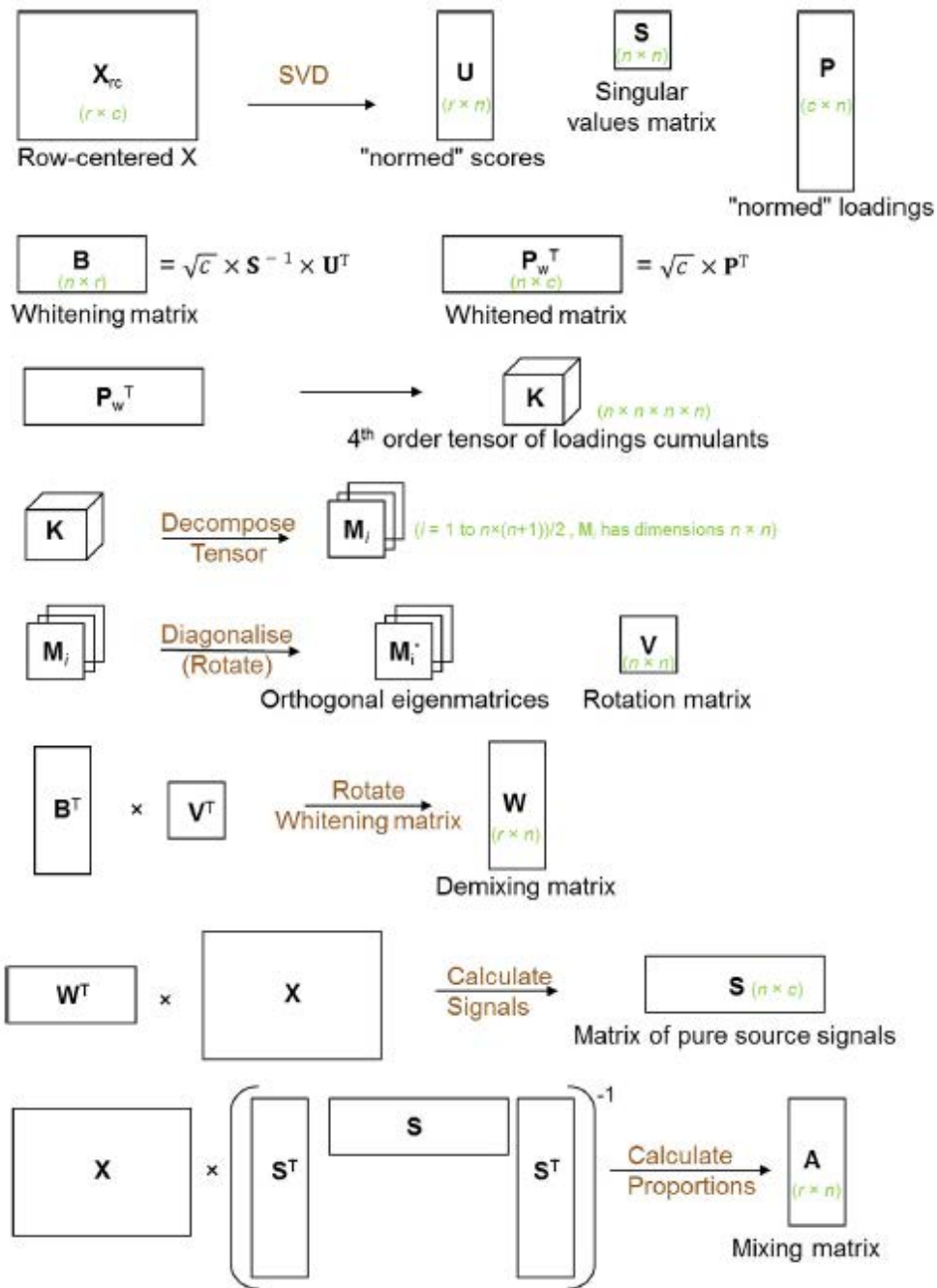


Figure III. 17 Représentation graphique de l’algorithme JADE (issu de la référence [18])

En prévision de la suite du travail sur l’analyse quantitative, nous avons donc comparé la MFICA et l’ICA par JADE en prenant en compte comme matrice de données les spectres de 3 échantillons d’aluminium dont l’aluminium 198f (composition en Annexe B) et deux alliages contenant plusieurs impuretés, dont 1.1 % et 10.1 % de silicium respectivement (compositions en Annexe A).

Par MFICA, nous obtenons les mêmes composantes que pour la description d'un seul alliage (Figure III. 18). Les raies de silicium se trouvent sur la deuxième et la troisième composantes.

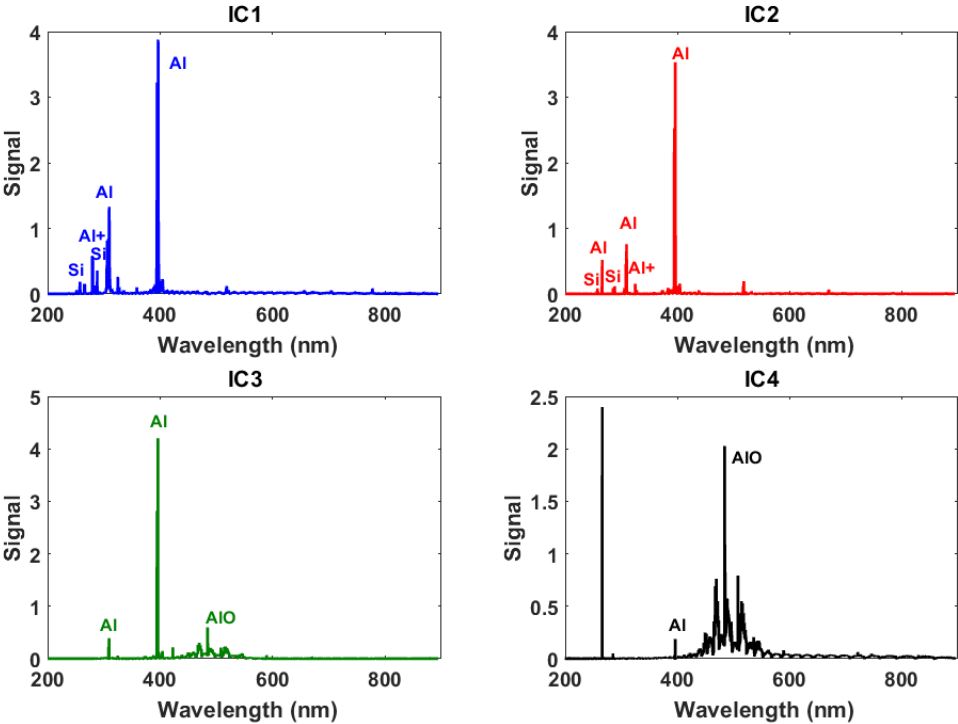


Figure III. 18 Les composantes obtenues par MFICA sur les alliages d'aluminium/silicium.

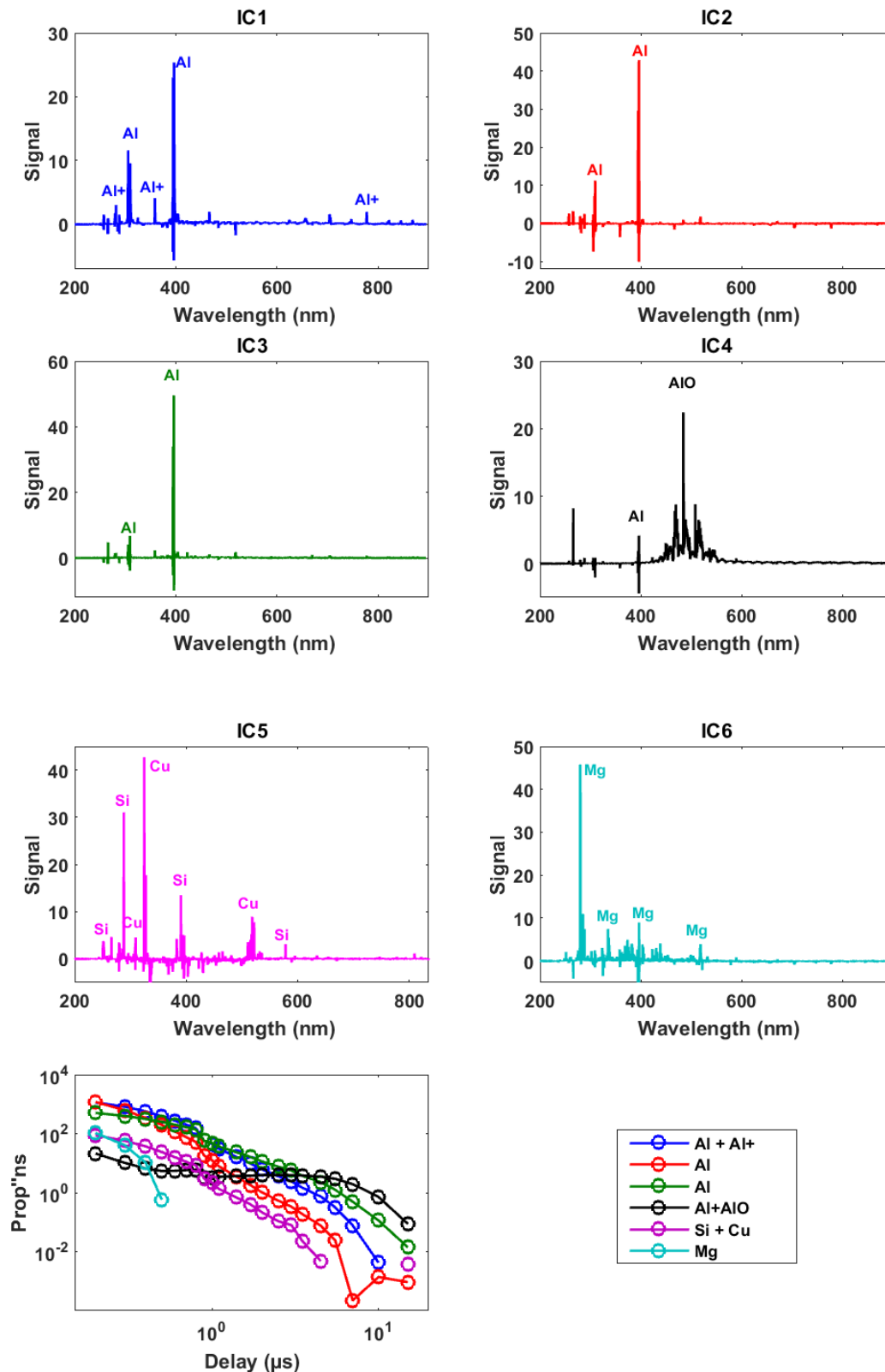


Figure III. 19 Les composantes et leurs proportions associées obtenus par ICA-JADE sur les alliages d'aluminium/silicium.

En appliquant JADE, 6 composantes au lieu de quatre sont nécessaires pour décrire le jeu de données. Les quatre premières composantes sont identiques aux composantes obtenues par

MFICA sur l'aluminium pur. La cinquième composante montre la présence du silicium et du cuivre et la sixième illustre la présence des raies de manganèse. Pour résumer, en utilisant la MFICA, on obtient des composantes interprétables physiquement. Tandis qu'en utilisant JADE, on obtient des composantes plus interprétables analytiquement. Ainsi, selon l'objectif de notre étude nous pouvons choisir l'un ou l'autre de ces deux algorithmes. Pour la suite nous allons utiliser JADE pour tester ces performances en analyse quantitative.

III.5.3 Bilan sur l'analyse chimiométrique de l'émission temporelle du plasma

L'objectif de ce travail était de caractériser une méthode chimiométrique permettant de décrire avec une bonne justesse des spectres LIBS résolus temporellement, afin de pouvoir ensuite exploiter ce type de données pour l'analyse quantitative. Pour cela, trois méthodes chimiométriques, la PCA, la MCR-ALS et la MFICA ont été comparées sur un jeu de données « modèle » (spectre mono-élémentaire, peu dense en raies et après élimination de régions spectrales défavorables).

En comparant les résultats à ceux obtenus par la méthode univariée de référence, la MFICA et la MCR-ALS ont fourni une description des données proche de la réalité et interprétable physiquement. L'une de ces deux méthodes, la MFICA, a ensuite été utilisée pour exploiter des spectres acquis sous différentes atmosphères ambiantes, et également des spectres d'échantillons multi-élémentaires sans sélection préalable des zones spectrales. Nous avons montré comment interpréter conjointement les composantes et les proportions obtenues afin d'en tirer des informations physiques sur le plasma et son évolution temporelle (température, densité, recombinaisons ioniques et moléculaires, auto-absorption, effet Stark, excitation collisionnelle).

L'approche univariée usuelle est généralement guidée par l'expérience (et éventuellement les a priori) de l'utilisateur, qui fait des choix (par exemple le choix d'une raie pour mesurer la densité électronique par élargissement Stark). Par comparaison, l'emploi de méthodes chimiométriques permet d'obtenir rapidement et efficacement une description globale des données, de déconvoluer ou de mettre en évidence certains phénomènes, d'identifier des raies en fonction de critères donnés, etc.

On souligne que l'utilisation de ces méthodes à des fins de compréhension physique est en soi innovante, et que cette approche n'a jamais été publiée en LIBS.

La comparaison entre la MFICA et JADE, a montré que la MFICA donne des composantes interprétables physiquement tandis que JADE donne des composantes plus analytiques et sera la méthode adoptée pour la suite.

III.6 Analyse quantitative à partir des spectres résolus temporellement

L'objectif de cette partie est de développer une approche chimométrique pour l'analyse quantitative des solides par LIBS en utilisant à la fois les dimensions spectrale et temporelle du signal, en vue de comprendre et corriger les effets de matrice.

Une gamme d'échantillons de référence (dont les concentrations sont connues) est utilisée en tant qu'étalons à partir desquels la droite d'étalonnage est construite. Cette droite d'étalonnage représente l'évolution de l'intensité du signal émis par l'élément en fonction de sa concentration dans les étalons. La concentration de l'analyte présent dans l'échantillon d'analyse est ensuite déterminée à partir de cette droite d'étalonnage.

Pour la compréhension des mécanismes et des performances analytiques de la LIBS, des étalons métalliques d'aluminium, d'acier, de nickel et de titane ont été choisis. Cinq étalons de chaque matrice sont retenus (six pour l'aluminium). Nous avons choisi le cuivre comme analyte, car la raie d'émission de cet élément à 327.396 nm n'est pas interférée pour les matrices étudiées à l'exception du titane où cette raie est interférée par une raie de zirconium. La composition des étalons est donnée en annexe B. Les droites d'étalonnage pour les différentes matrices seront tracées par la méthode d'étalonnage classique univarié. Puis ces résultats seront comparés à ceux obtenus en utilisant une méthode de régression multivariée usuelle, la régression PLS, appliquée à des spectres enregistrés pour des paramètres d'acquisition donnés. Enfin, nous présenterons la méthode que nous avons mise au point pour la quantification à partir des spectres résolus temporellement.

III.6.1 Montage expérimental et acquisition des données

Les différents spectres ont été acquis par le système LIBS commercial Mobilibs d'IVEA décrit au paragraphe III.4. Pour améliorer la résolution et la sensibilité, nous avons utilisé un autre type de spectromètre, le monochromateur FHR640 de Jobin-Yvon muni d'un réseau de 2400 traits/mm, couvrant une gamme de 7.3 nm centrée à 327.4 nm, avec un pouvoir de résolution

$\lambda/\Delta\lambda \sim 5200$ et une fente d'entrée de 100 μm . Le détecteur utilisé est une caméra CCD intensifiée PI Max III-25 (Princeton Instruments) comprenant une matrice de 1024 x 1024 pixels. Nous avons choisi la fenêtre spectrale dans laquelle on observe les deux raies de cuivre les plus intenses. Les paramètres spectroscopiques de ces raies sont rappelés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 Paramètres associés aux deux raies de cuivre à 324.754 et 327,396 nm

Longueur d'onde de la raie (nm) λ_{ij}	Probabilité de transition (s^{-1}) A_{ij}	Poids statistique du niveau de départ de la transition g_i	Energie du niveau supérieur $E_K(\text{cm}^{-1})$
324.7540	$1,395 \cdot 10^8$	4	30 783.697
327,396	$1,37 \cdot 10^8$	2	30 535.324

Les spectres ont été acquis en faisant varier le délai de la mesure selon une méthode détaillée en annexe C. Pour chaque délai, 25 spectres pour chaque étalon ont été enregistrés à une énergie de 1.5 mJ, une fluence de 15 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une porte de 1 μs .

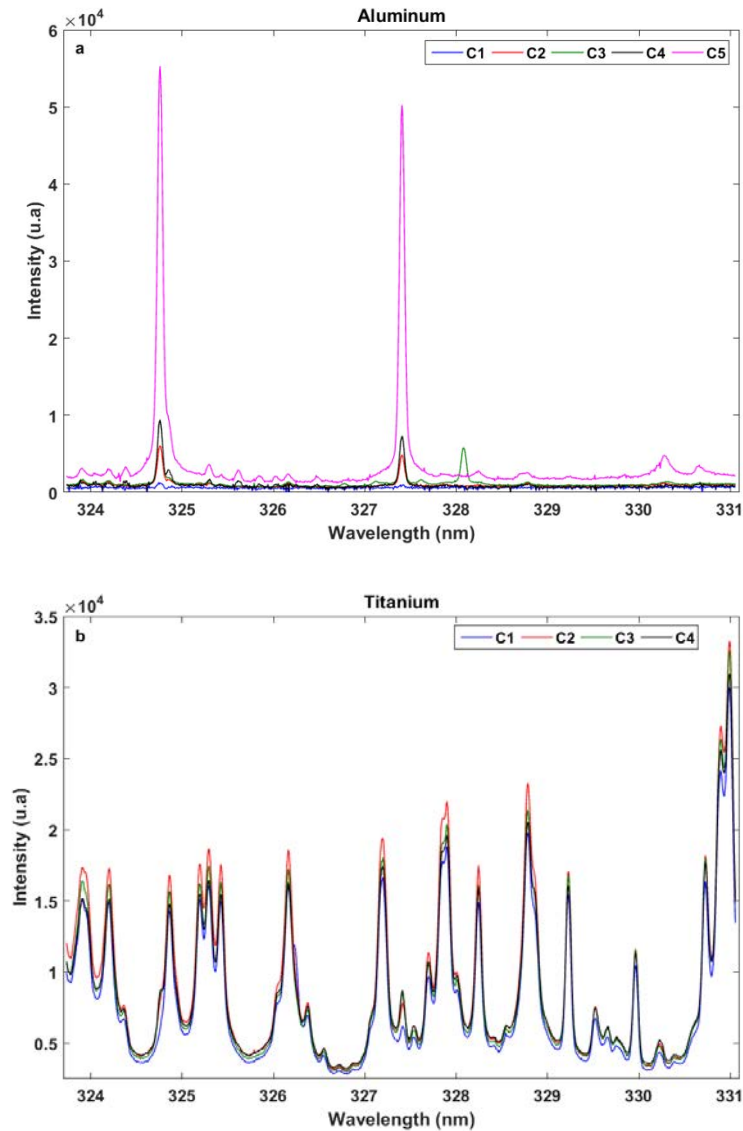
Pour chaque série de 25 répliques, les spectres aberrants ont été retirés du jeu de données. Une valeur aberrante représente une valeur anormale qui n'est pas représentative de la majorité des données d'une série. En LIBS, une intensité de signal aberrante peut provenir d'un défaut lors de l'ablation de l'échantillon et/ou de la formation du plasma, d'une hétérogénéité localisée de l'échantillon ou simplement d'une erreur humaine. Elle peut avoir une grande influence sur le résultat analytique car elle conduit à l'augmentation de la variance des données donc à la dégradation de la répétabilité inter-mesures.

Par conséquent, pour chaque concentration et à chaque délai, une PCA est effectuée afin de repérer les spectres aberrants qui sont systématiquement écartés. Les spectres aberrants sont les spectres présentant des résidus élevés par rapport aux autres et qui ne sont donc pas correctement ajustés par le modèle PCA calculé. En pratique, sur l'ensemble des séries nous avons identifié au maximum 2 spectres aberrants. Pour pouvoir faire un traitement des données homogène, nous avons donc retenu systématiquement 23 spectres sur 25. Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous prenons ensuite au hasard 18 spectres (spectres d'apprentissage) par concentration et par délai. Les 5 spectres restants constituent le lot de test utilisé pour valider ultérieurement le modèle multivarié. Enfin, pour tester la capacité des modèles à prédire des échantillons inconnus, pour chaque matrice un échantillon sera écarté du lot d'apprentissage. Dans la mesure du possible, cet étalon est choisi en milieu de gamme de concentration, et d'une

composition proche de celle des étalons d'apprentissage. Il est indiqué par un astérisque dans les tableaux de l'annexe B. Donc pour chaque matrice, nous aurons un lot d'échantillonnage comportant 4 étalons (5 pour l'aluminium).

III.6.2 Méthodes d'étalonnage

Les spectres de chaque matrice moyennés sur tous les délais et toutes les répliques correspondants aux étalons du lot d'apprentissage sont représentés dans la figure ci-dessous.



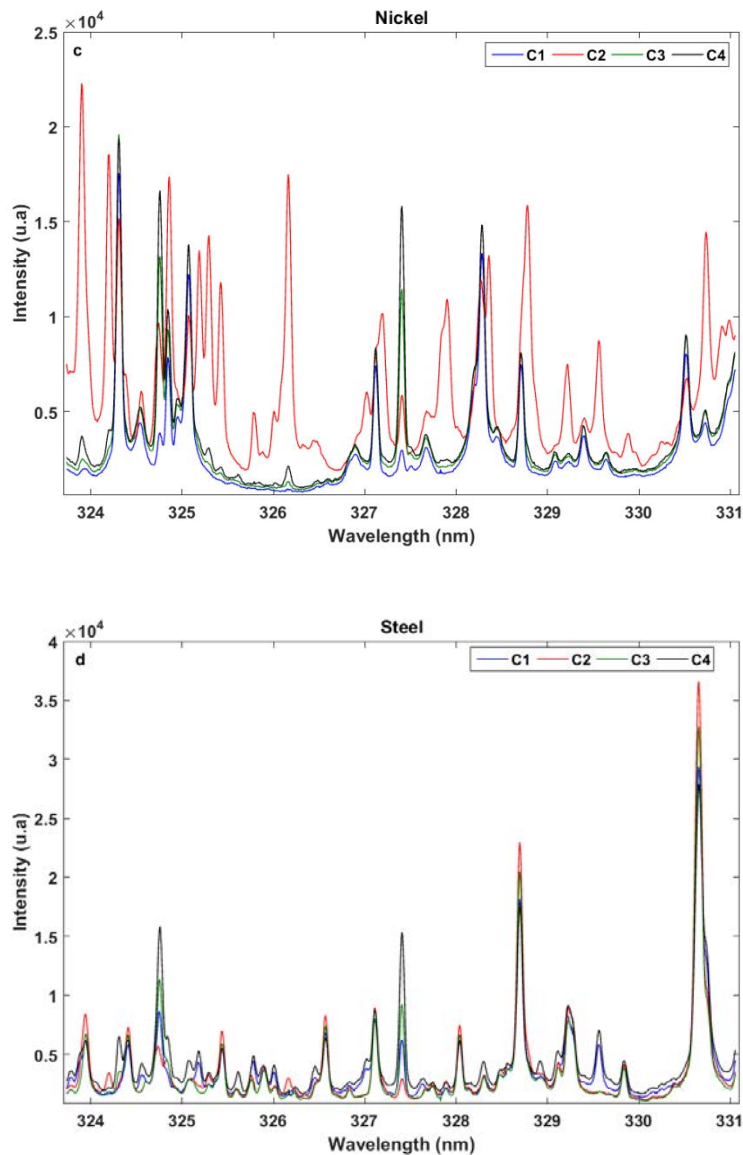


Figure III. 20 Les spectres moyens correspondant aux étalons du lot d'apprentissage de l'aluminium (a), le titane (b), le nickel (c), l'acier (d). (C1, C2, C3, C4, C5 représentent les échantillons classés selon leur concentration en cuivre). Les raies à 324.75 et 327.40 nm bien visibles sur les spectres d'aluminium sont les raies de cuivre.

Nous pouvons remarquer que l'étalon C2 en nickel est différent des autres (il est composé de 58% de Nickel, les autres sont composés de 98% de Nickel). De même pour l'acier les spectres pour les étalons C2 et C4 (contenant 20 % de Chrome) sont différents de ceux de C1 et C3.

Trois méthodes de quantification ont ensuite été étudiées pour l'amélioration de l'analyse quantitative. Elles sont présentées dans les paragraphes suivants.

III.6.2.1 Etalonnage univarié

La mesure de l'intensité d'une raie d'émission d'un élément permet donc de déterminer sa concentration dans l'échantillon. Pour tracer la courbe d'étalonnage, il faut fixer le délai pour chaque matériau en maximisant le rapport signal sur bruit de la raie à 327.4 nm.

Le rapport signal sur bruit de la raie de cuivre à 327.4 nm a été calculé pour différents délais et pour les étalons d'apprentissage. Ce rapport est calculé en prenant le signal corrigé par le fond comme étant la somme des intensités sur 12 pixels autour de la longueur d'onde centrale de la raie à 327.4 nm. Le bruit est calculé comme étant l'écart type de l'intensité du fond continu, également mesuré comme la somme de l'intensité de 12 pixels répartis de part et d'autre de la raie.

Pour chaque matrice, les spectres du délai ayant le rapport signal sur bruit le plus élevé pour tous les étalons ont été retenus pour la quantification par la méthode d'étalonnage univarié et par PLS. Rappelons que le rapport signal sur bruit est le critère usuel d'optimisation de la limite de détection. Les concentrations de cuivre des étalons sont présentées en noir dans le tableau ci-dessous et celles qui vont servir à la prédiction sont représentées en rouge.

Tableau III. 6 Concentration du cuivre en % dans les 4 matrices (en noir les concentrations pour le lot d'échantillonnage, en rouge les concentrations pour le lot de prédiction).

	1	2	3	4	5	6
Al	0,005	0,02	0,0533	0,065	0,1	0,4
Ti	0,004	0,0244	0,0513	0,077	0,16	
Ni	0,011	0,03	0,053	0,105	0,2	
Acier	0,019	0,034	0,072	0,14	0,43	

Un exemple de la détermination du rapport signal sur bruit pour les étalons de la matrice de nickel est donné dans la figure ci-dessous.

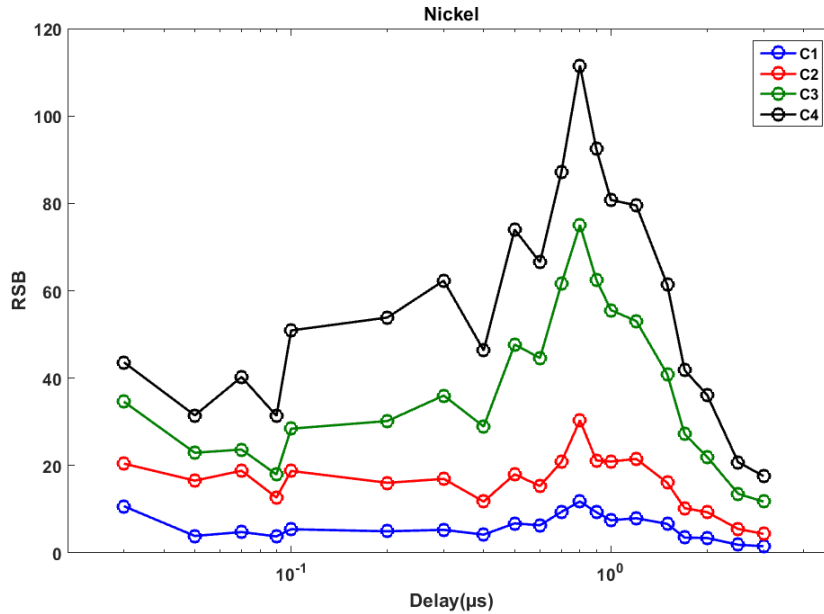


Figure III. 21 Rapport signal sur bruit de la raie de cuivre à 327.4 nm obtenu pour quatre échantillons de Nickel au cours du temps. C1, C2, C3, C4 représentent les échantillons d'étalonnage classés selon leur concentration en cuivre.

Nous pouvons noter que le délai optimal pour mesurer le cuivre le nickel est de 0.8 µs. Dans l'acier ce délai est de 0.8 µs, dans le titane de 0.7 µs tandis que dans l'aluminium de 0.3 µs.

Ensuite, pour chacun de ces délais, la courbe d'étalonnage $I=f(C_{\text{cuivre}})$, est tracée expérimentalement. Avec I l'intensité de la raie de cuivre à 327.4 nm et C_{cuivre} , la concentration du cuivre.

III.6.2.2 Etalonnage par la régression aux moindres carrés partiels : PLS

La régression PLS est une technique chimiométrique de quantification de plus en plus employée en LIBS (cf. section I.5.3.2). Elle permet de traiter le spectre entier, enregistré avec des paramètres temporels donnés. Par comparaison avec l'approche précédente, nous sommes donc toujours dans un cas où seule l'information spectrale est exploitée, et pas la dimension temporelle, mais d'une manière multivariée.

La régression PLS est un modèle linéaire reliant une variable dépendante y à un ensemble de variables indépendantes quantitatives ou qualitatives x_1, \dots, x_p . La régression PLS est née de l'association de l'algorithme NIPALS (Non Linear Iterative Partial Least Squares) développé par H. Wold [40] pour l'analyse en composantes principales et de l'approche proposée par le même auteur [41] pour l'estimation de relations entre les composantes mesurées elles-mêmes au travers de variables observées. La régression PLS a été proposée comme une alternative à la

régression linéaire multiple (MLR) lorsque le nombre de variables dépasse le nombre d'individus, ce qui est généralement le cas en LIBS lorsque l'on traite les spectres entiers.

L'algorithme PLS a la particularité d'extraire les composantes en utilisant la covariance spectres/concentrations. Par rapport à l'PCA, basée sur la matrice de covariance des données d'entrée X (spectres), ici on s'intéresse aux variables qui présentent la plus grande variance corrélée à la concentration y.

Comme en régression multilinéaire, la régression PLS est basée sur le modèle (1)

$$Y=XB+E \quad (1)$$

Les données spectroscopiques (X) et les concentrations (Y) sont exploitées de cette même manière pour l'étalonnage. Donc, on peut écrire :

$$X=OP^T+E1$$

Et

$$Y=UQ^T+E2$$

Avec

O et U les matrices des scores.

P et Q les matrices des composantes ou bien composantes en PLS.

E1 et E2 les résidus.

Afin de pouvoir estimer les composantes, l'idée de base est de calculer une matrice W qui se rapproche de l'inverse de la matrice des composantes P^{-1} . Ainsi, les scores pourront être estimés par l'équation suivante

$$O=XW$$

L'intérêt de la régression PLS est que les scores sont corrélés à la fois à la variance associée aux spectres et à la variance associée aux concentrations, et permettent ainsi de prédire la concentration associée à un spectre inconnu. Donc $O=U$ et par suite Y s'écrit :

$$Y=XWQ^T+E3$$

Et par suite on peut calculer le vecteur de régression B. Le vecteur de régression est le vecteur qui exprime la relation entre les données spectroscopiques (X) et les concentrations (Y) donc

c'est l'équivalent multivarié de la droite d'étalonnage. Ce vecteur est calculé par la relation : $B=WQ^T$.

Afin de comparer les différents spectres obtenus pour des concentrations distinctes, il est nécessaire de réaliser une étape de prétraitement. Dans notre cas le centrage est la méthode de prétraitement qui a donné les meilleurs résultats. Le centrage consiste à ramener la valeur de la moyenne de la distribution de chaque expérience à 0 pour les rendre comparables [42].

Il est nécessaire de bien choisir le nombre de composantes car, si ce nombre est petit les composantes ne modélisent pas suffisamment la variance des données et l'on risque de perdre de l'information, par contre si ce nombre est élevé les composantes de trop ajustent le bruit des données d'apprentissage. Dans ce cas le modèle risque de faire du surapprentissage (ou overfitting), c'est-à-dire d'accorder une trop grande importance à de faibles variations dues à du bruit.

Dans nos études, le mode *venetian blinds* a été utilisé. Celui-ci consiste à sélectionner un spectre tous les 9 spectres dans le jeu de données (lot d'apprentissage) pour constituer le lot de validation croisée, et à prédire les échantillons de ce lot à partir du modèle construit par les autres échantillons [43].

Une fois la validation croisée effectuée, la moyenne des erreurs quadratiques ou RMSE (root mean square error) est calculée.

Ce facteur peut être calculé pour le lot d'apprentissage (RMSEC) tout comme pour le lot de validation (RMSECV) ou de test (RMSET). Dans tous les cas, on cherche à obtenir une valeur de RMSE aussi faible que possible pour chacun des trois lots. Notons par ailleurs que des valeurs significativement plus basses pour le RMSEC que pour le CV révèlent un risque de surapprentissage [44]. Donc le nombre optimal de composantes sera choisi quand l'erreur quadratique d'apprentissage et de validation sont proches tout en ayant une faible valeur.

Les variables ayant un poids important pour le calcul des valeurs prédites de concentration sont représentées par l'indicateur VIP (Variable Importance in the Prediction). Le « VIP_scores » est un ensemble de vecteurs colonnes de longueur égale au nombre de variables incluses dans le modèle. Une variable avec un score VIP proche ou supérieur à 1 peut être considérée comme importante dans le modèle donné. Les variables avec des scores VIP significativement inférieur à 1 sont moins importantes et pourraient être de bons candidats à l'exclusion du modèle [45].

Par conséquent, c'est cet indicateur qui sera utilisé pour comprendre l'influence de chaque élément de la matrice sur la prédiction des concentrations.

Après avoir calculé le modèle, on l'optimise en utilisant les échantillons test puis on prédit la concentration de l'étalon supposé inconnu.

Notre objectif principal étant de faire l'analyse quantitative à partir des données spectro-temporelles, la troisième méthode d'étalonnage est une méthodologie innovante que nous avons développée basée sur l'utilisation de deux techniques chimiométriques. Cette méthodologie sera décrite dans le paragraphe suivant.

III.6.2.3 Etalonnage par ICA-PLS

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que l'application de l'ICA sur des spectres résolus temporellement permet de décomposer les spectres en composantes indépendantes et pures. Et par suite nous pourrions identifier la contribution des interférents au signal analytique au cours du temps. D'où l'idée de développer une méthodologie de quantification basée sur cette approche. Celle-ci est schématisée sur la Figure III. 22.

Les spectres d'apprentissage obtenus pour chaque étalon sont classés par ordre croissant de délai. L'ensemble des spectres obtenus pour les étalons d'une matrice (aluminium, acier, nickel ou titane) forme un cube ayant les dimensions suivantes :

concentration * délai * longueur d'onde

Pour appliquer l'ICA, les données doivent être sous la forme d'une matrice 2D. Par conséquent, le cube (n concentrations* Délai * longueur d'onde) a été déplié pour obtenir une matrice 2D (X*Longueur d'onde) avec X= n concentrations* Délai. Ainsi, l'objectif est de conserver dans les proportions calculées par ICA l'information temporelle et l'information sur la concentration. Puis la matrice des proportions a été repliée en concaténant, pour chaque observation, les proportions obtenues au cours du temps normalisés par le nombre de tirs pour chaque composante indépendante. On obtient ainsi une nouvelle matrice de dimension [Concentration * (délai*nombre d'ICs)], à partir de laquelle on peut mettre en œuvre un modèle quantitatif. La technique retenue pour cela est la régression PLS. Le nombre de composantes indépendantes est optimisé en traçant l'évolution du RMSEC du modèle global d'ICA-PLS en fonction du nombre de composantes. Pour chaque valeur de ce nombre, le nombre de composantes de la PLS est également optimisé comme déjà expliqué dans le paragraphe III.6.2.2.

Ainsi, on vise à relier l'information spectro-temporelle extraite par ICA, à la concentration de l'élément d'intérêt. Cette information peut ensuite être exploitée en interprétant le VIP.

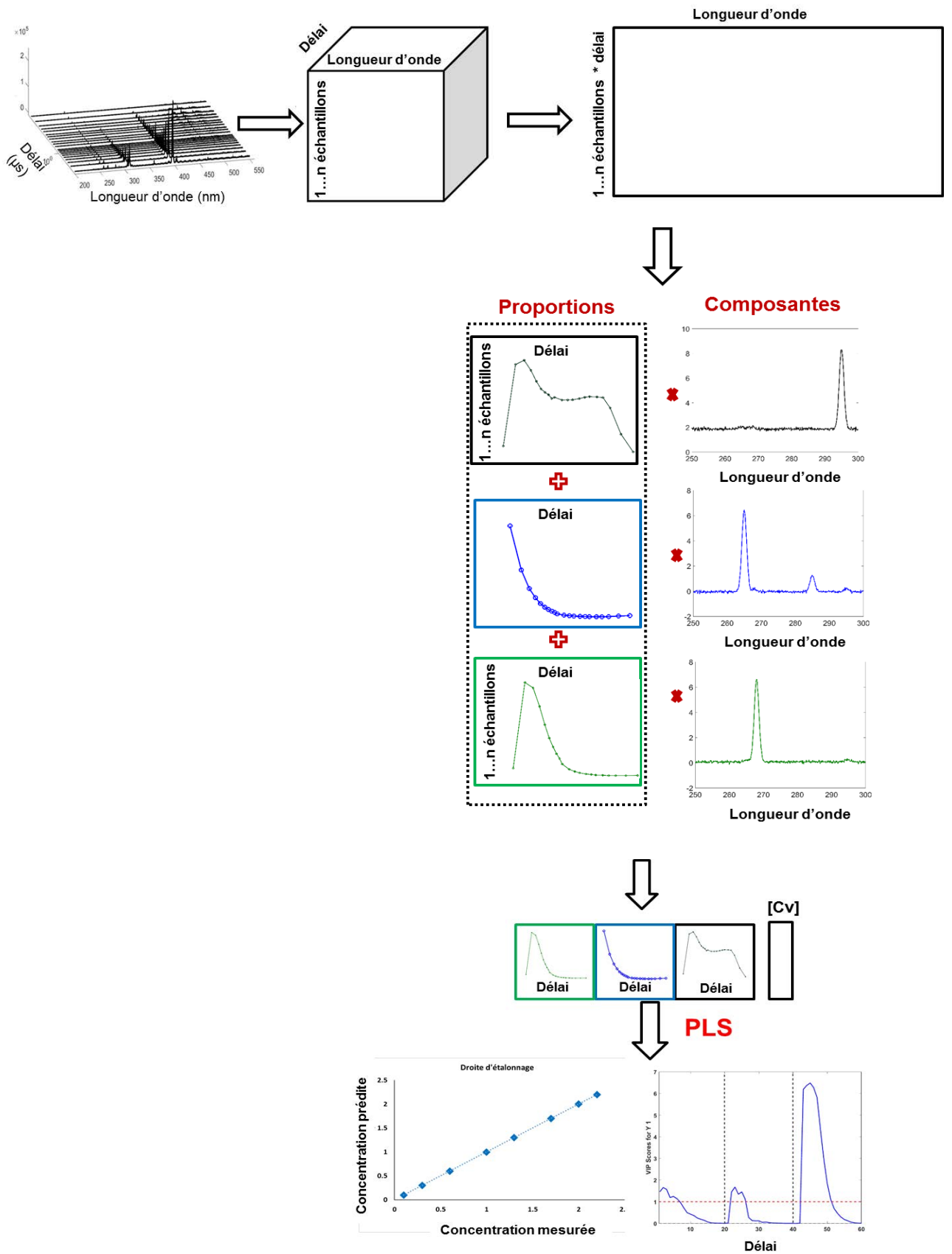


Figure III. 22 Représentation schématique de la méthodologie de quantification par ICA-PLS.

Pour comparer les performances des 3 méthodes d'étalonnage utilisées, les hyperboles de confiance des étalonnages sont tracées avec un intervalle de confiance de 95 %, elles permettent d'estimer les limites de détection (LdD) et de quantification (LdQ). Selon cette méthode, l'incertitude relative sur la mesure à la LdQ est d'environ 50 % [46]. En plus, on compare aussi les erreurs quadratiques obtenues pour la calibration et sur les lots de test et de validation.

III. 7 Résultats

III.7.1 Aluminium

Pour l'étalonnage univarié dans le cas de l'aluminium, l'intensité de la raie à 327.4 nm a été tracée en fonction de la concentration de cuivre. Les résultats sont donnés dans la Figure III. 23.

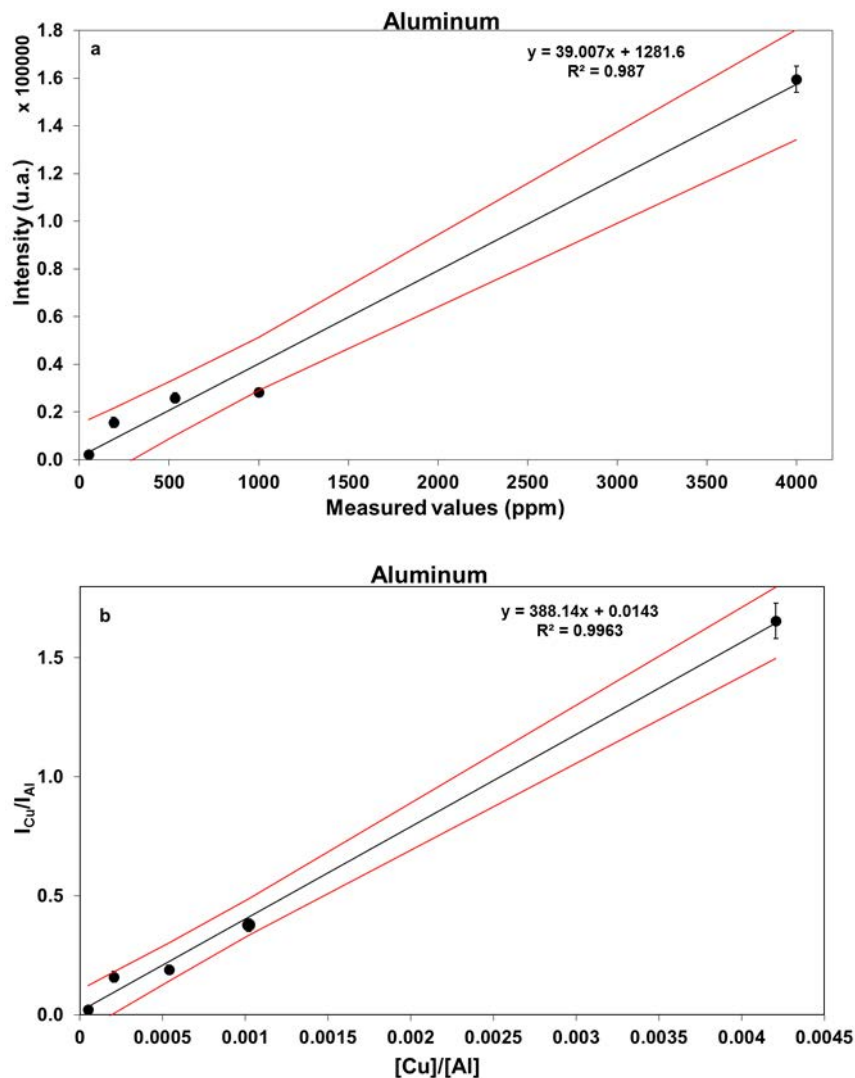


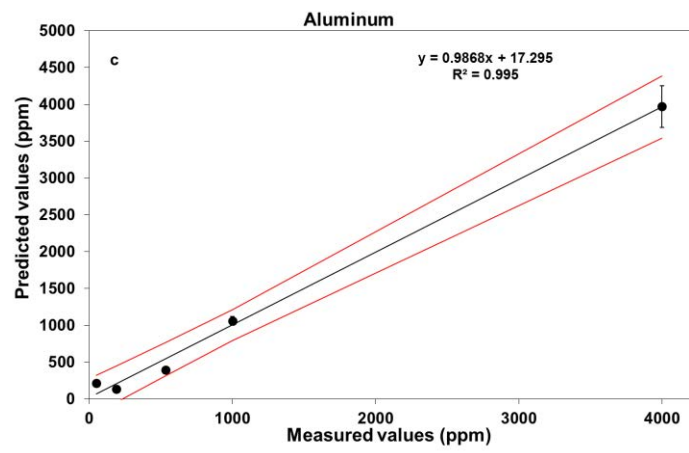
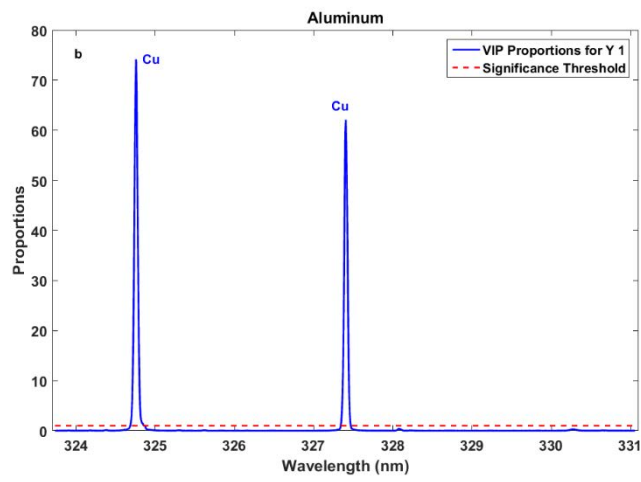
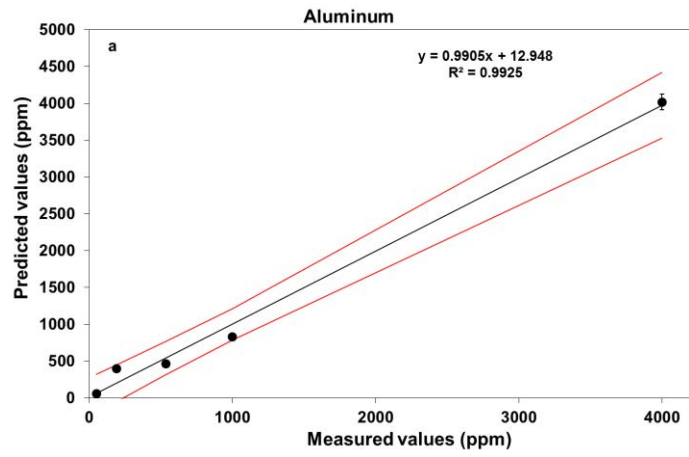
Figure III. 23 Droites d'étalonnage du cuivre dans l'aluminium en prenant le signal net (a), en normalisant par une raie d'aluminium (b).

Nous pouvons remarquer que l'étalonnage direct par la raie de cuivre est linéaire. La limite de détection obtenue à partir de cet étalonnage est égale à 900 ppm avec une incertitude relative en milieu de gamme de 40%. Pour améliorer ces résultats, on peut procéder à une normalisation par une raie de la matrice. Dans le cas de l'aluminium, aucune raie de la matrice n'était présente dans la région spectrale de mesure du cuivre. Par conséquent une série d'acquisitions complémentaire, aux mêmes délais, a été effectuée autour de la raie d'aluminium à 669.6 nm afin de pouvoir normaliser par cette raie. Les résultats sont donnés dans la Figure III. 23(b).

En comparant les résultats obtenus en traçant la droite d'étalonnage du cuivre dans l'aluminium avec et sans correction par la raie de la matrice, nous pouvons remarquer que la linéarité augmente avec la normalisation, la limite de détection diminue de 900 ppm à 300 ppm, et l'incertitude diminue de 40% à 15%. La limite de détection dans le cas de la normalisation a été corrigée par la concentration moyenne en aluminium des étalons d'apprentissage afin d'obtenir des valeurs en ppm et non en rapport $[Cu]/[Al]$.

C'est l'effet de matrice qui a abouti aux écarts entre les points et la droite d'étalonnage du cuivre dans l'aluminium. Ces effets sont réduits en normalisant par la raie d'aluminium mais ils ne sont pas complètement corrigés. Donc, nous pouvons déduire que ce type de normalisation n'est pas suffisant pour corriger les effets de matrice donc il faut passer à la correction par des méthodes chimiométriques.

Les résultats obtenus en appliquant la régression par PLS sont donnés dans la Figure III. 24 et le Tableau III. 5.



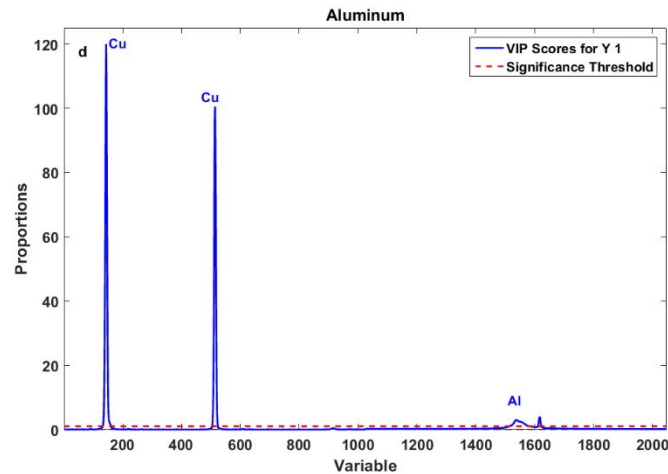


Figure III. 24 Etalonnages du cuivre ainsi que les VIPs obtenues par régression PLS sur les échantillons d'aluminium, sans les raies autour de 669 m (a, b) et en introduisant les raies autour de 669 nm (c, d). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur 18 répliques.

Tableau III. 5 Résultats obtenus pour l'analyse quantitative du cuivre dans l'aluminium par étalonnage univarié, PLS et ICA-PLS, comprenant la limite de détection, l'incertitude, ainsi que le RMSEC, le RMSECV et le RMSET.

	Etalonnage univarié (signal brut)	Etalonnage univarié (signal normalisé)	PLS (signal brut)	PLS (signal normalisé)	ICA-PLS (signal brut)	ICA-PLS (signal normalisé)
Limite de détection	900 ppm	300 ppm	700 ppm	400 ppm	180 ppm	120 ppm
Incertainde de prédiction en milieu de gamme	40%	15 %	25 %	15%	5 %	7 %
RMSEC	182	190	134	130	79	115
RMSECV			138	131	85	122
RMSET	180	192	133	118	85	88

2 composantes sont nécessaires pour construire le modèle PLS de l'aluminium. Nous pouvons remarquer que pour l'aluminium la régression par PLS donne des résultats semblables à ceux obtenus par étalonnage univarié. Cela peut être expliqué par le VIP, seules les raies de Cu ont une valeur prédictive donc toute l'information est contenue dans ces raies. En appliquant les méthodes multivariées, l'incertitude et l'erreur quadratique ont diminué. Cependant, dans les deux cas, les effets de matrice ne sont pas corrigés.

Nous pouvons donc nous demander si l'exploitation de la dimension temporelle du signal pourrait améliorer les performances. Pour répondre à cette question, on adopte la méthodologie décrite à la section III.6.2.3.

En appliquant l'ICA, 2 composantes sont nécessaires pour décrire le jeu de données sans les raies d'aluminium à 669 nm (cf. Figure III. 25). Les deux composantes illustrent la présence des raies de cuivre ainsi que les raies de deux éléments mineurs (Argent et Zinc) présents dans les échantillons d'aluminium. Cependant, 4 composantes sont nécessaires pour décrire le jeu de données avec les raies d'aluminium. La première représente la présence des raies de cuivre ainsi que les raies d'aluminium et de lithium. La deuxième et la troisième composantes illustrent la présence des raies d'aluminium à des délais différents. La quatrième composante illustre la présence des raies de cuivre seul.

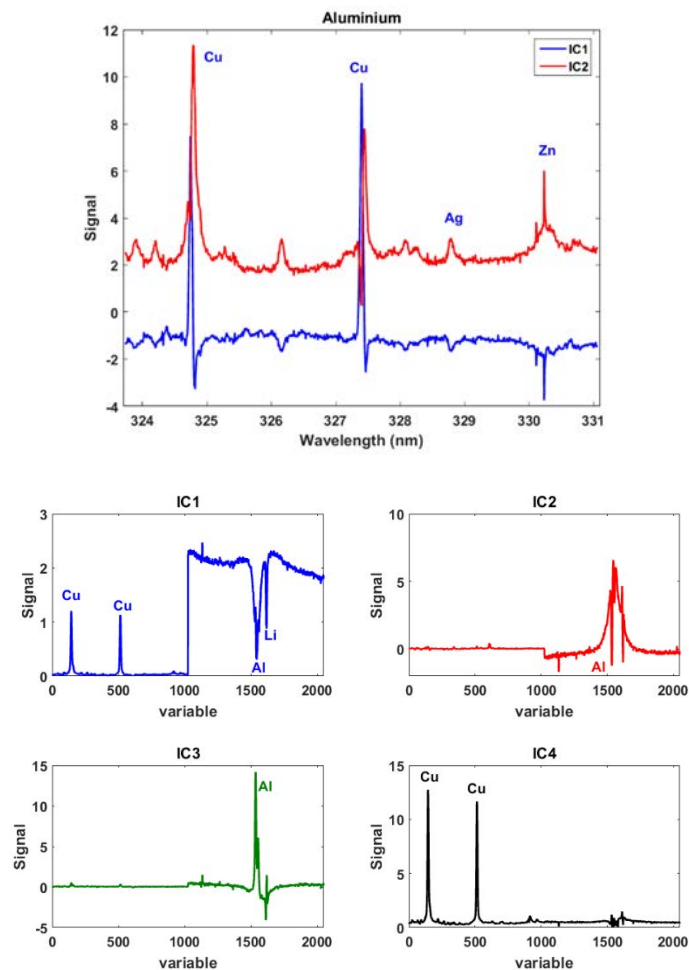


Figure III. 25 Composantes indépendantes de l'échantillon d'aluminium sans les raies à 669 nm (en haut), avec les raies à 669 nm (en bas)

Une régression PLS a été appliquée sur ces données. Les résultats sont représentés dans le Tableau III. 5 et la Figure III. 26. Pour la représentation graphique le VIP, de dimension $Nb_{ICs} \times Nb_{délais}$ a été replié pour obtenir la variation des proportions de chaque composante dans le modèle calculé en fonction du délai, afin de pouvoir interpréter l'information spectro-temporelle.

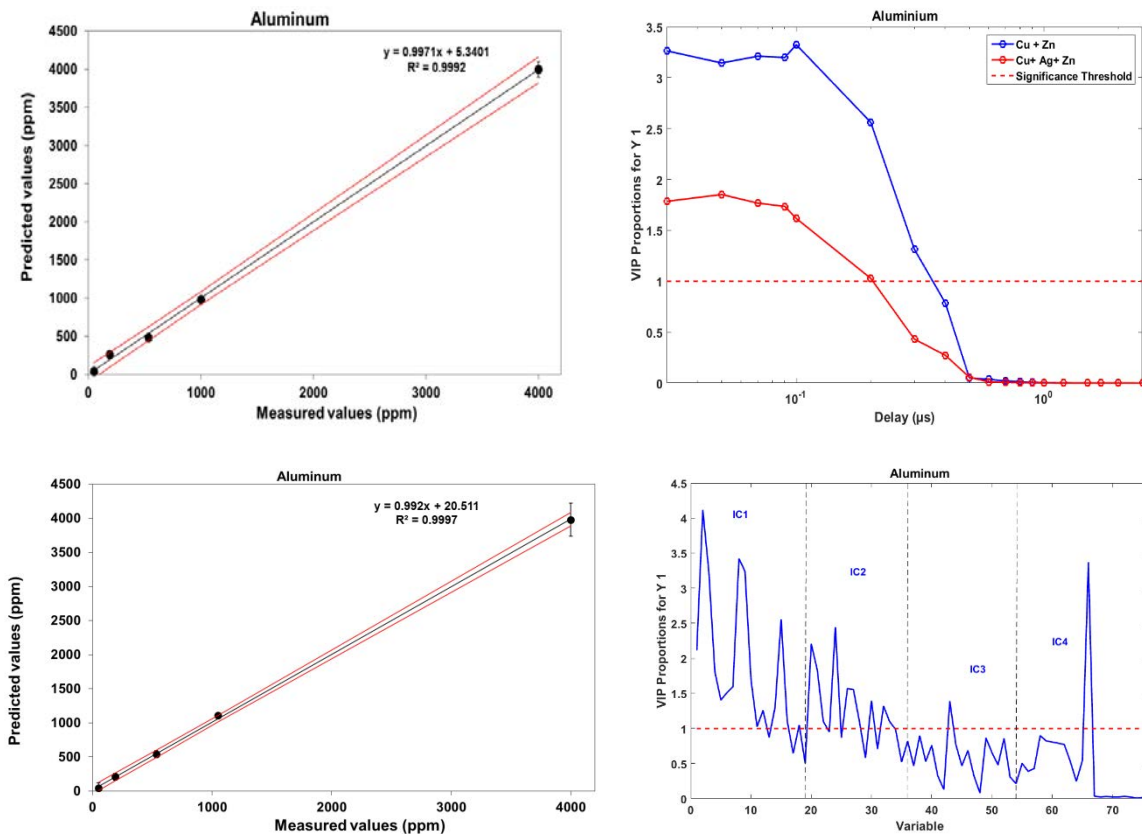


Figure III. 26 Etalonnages et VIP obtenus par ICA-PLS pour les étalons d'aluminium sans et avec les raies à 669 nm. . Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur 18 répliques.

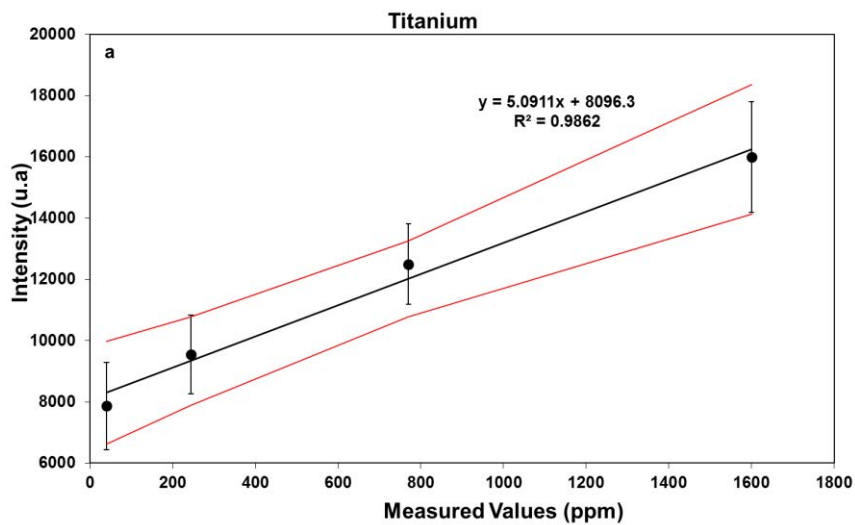
Nous pouvons remarquer que par rapport à la PLS, l'écart entre les points et la droite a diminué, la limite de détection et l'incertitude ont aussi diminué d'un facteur 3. L'incertitude varie entre 5 et 7 %. Le vecteur de régression et la droite représentant le test de validation du modèle pour chaque matériau sont présentés en annexe D. Les étalonnages et le VIP sont présentés ci-dessus. La concentration de cuivre est déterminée à partir des raies du cuivre puis corrigée par celle de la matrice. Cette hypothèse est validée par le VIP du modèle avec les raies à 669 nm où la concentration de cuivre est déterminée à partir de la contribution de la première, deuxième composante à tous les délais et la dernière composante à délai long. Nous avons donc montré

que la correction par la raie de la matrice sur les spectres résolus temporellement améliore l'analyse quantitative du cuivre dans l'aluminium.

III.7.2 Titane

Les résultats d'étalonnage sont présentés dans la Figure III. 27 et dans le Tableau III. 6. Nous pouvons remarquer qu'il y a une non linéarité assez prononcée et que la droite ne passe pas par 0. Ceci peut être expliqué par le fait que dans les étalons de titane, la raie de cuivre à 327,4 nm se trouve à côté d'une raie de zirconium à 327.3 nm ce qui peut induire une sous-estimation du fond et une non linéarité.

Comme pour la matrice aluminium, la première étape consiste à corriger par une raie de titane à 327.18 nm. Cette raie a une intensité suffisante pour négliger le bruit de photon et elle n'est pas interférée par d'autres raies. Comme prévu cette normalisation ne corrige pas les effets provoqués par l'interférence. Donc l'étape suivante sera la quantification en utilisant une méthode multivariée.



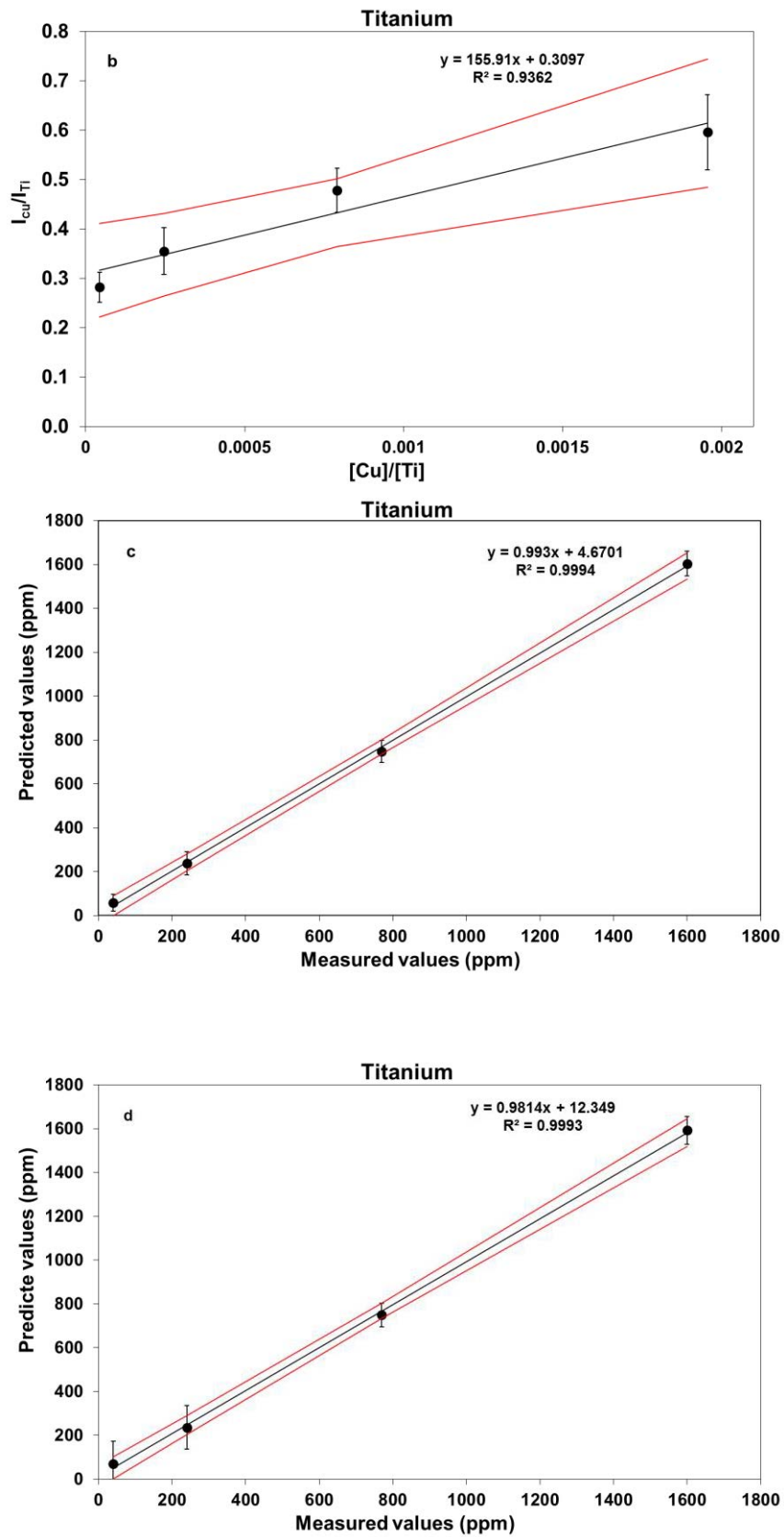


Figure III. 27 Etalonnage du cuivre dans le titane par différentes méthodes. (a) étalonnage direct par la raie de cuivre, (b) étalonnage en normalisant par une raie de la matrice, (c) étalonnage

par PLS, (d) étalonnage par ICA-PLS. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur 18 répliques.

Tableau III. 6 Résultats obtenus par 4 méthodes d'étalonnage différentes de la concentration du cuivre dans le titane comprenant la limite de détection, l'incertitude ainsi que le RMSEC, RMSECV et RMSET.

	Etalonnage univarié	Etalonnage interne	PLS	ICA-PLS
Limite de détection	700 ppm	900 ppm	100 ppm	150 ppm
Incertitude de prédiction en milieu de gamme	60 %	120 %	8 %	8.5 %
RMSEC	284	356	50	82
RMSECV			77	94
RMSET	290	393	62	92

En appliquant les méthodes multivariées sur les données spectroscopiques à un délai fixe ou bien sur les données résolues temporellement, une amélioration très significative de l'étalonnage est observée par rapport à la méthode univariée. De plus, le biais provoqué par l'interférence du zirconium est corrigé, ce qui conduit à réduire d'une façon significative la limite de détection et l'incertitude. En comparant les erreurs obtenues par PLS et ICA-PLS entre elles, la PLS décrit un modèle mieux ajusté que l'ICA-PLS. A court délai, les raies de titane sont assez larges et par suite les raies de cuivre interfèrent avec d'autres raies ce qui augmente le biais. Cependant, les deux approches donnent des résultats satisfaisants.

Il semble donc que l'approche multivariée permette de corriger le phénomène d'interférences qui limite fortement les performances de l'étalonnage univarié. Pour comprendre l'origine de cette correction, il faut interpréter les VIP. La Figure III. 28 montre que la concentration de cuivre dans les étalons de titane est calculée en premier lieu par les raies du cuivre, puis corrigée par le zirconium qui est le principal élément dont les raies interfèrent avec celles du cuivre, et aussi par les raies de la matrice.

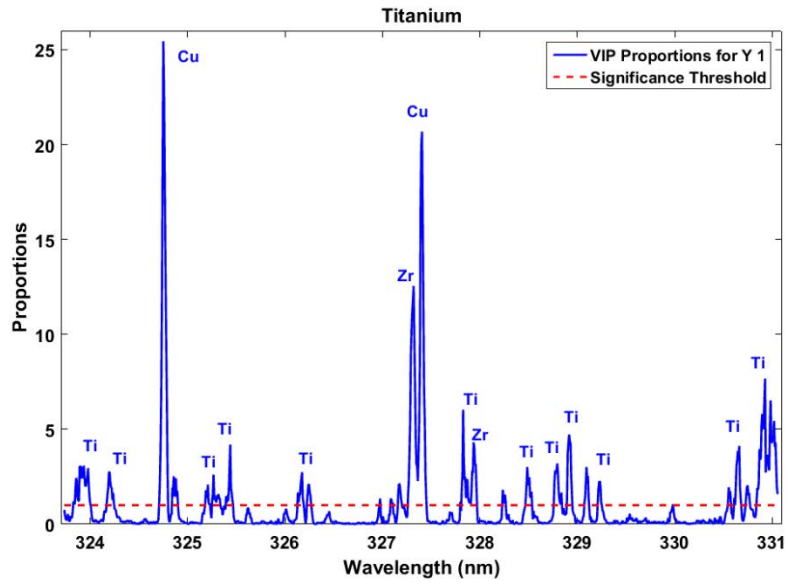


Figure III. 28 VIP de la PLS appliquée aux spectres de titane à un délai de 0.7 μ s

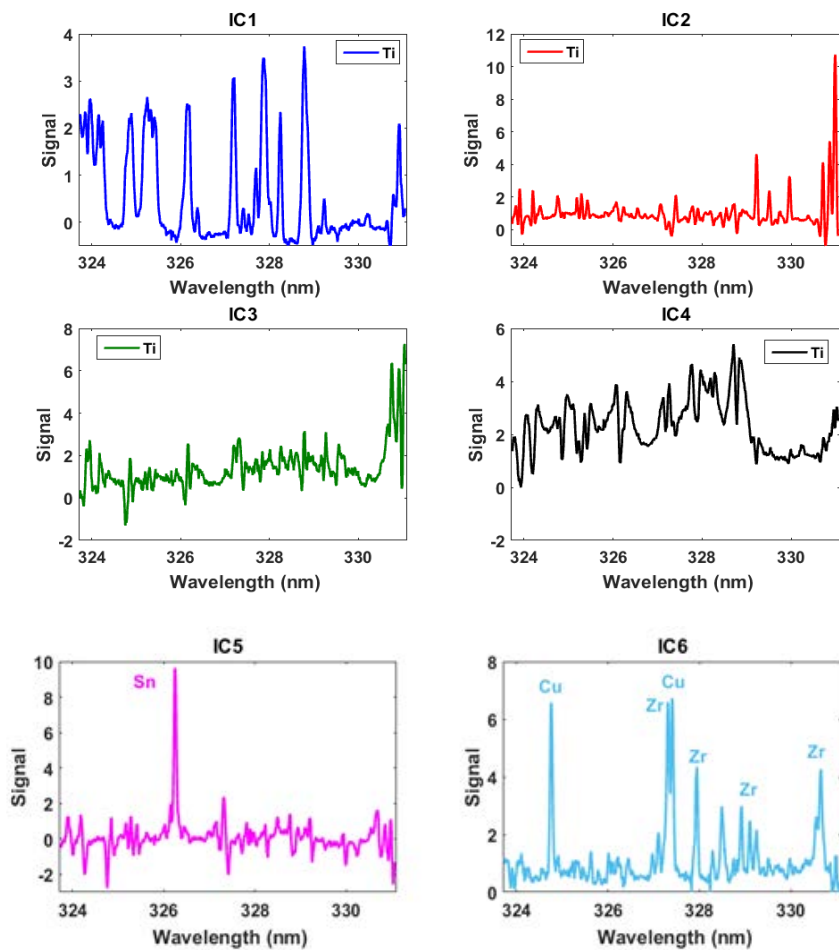


Figure III. 29 Composantes obtenus par application de l'ICA aux spectres de titane résolus temporellement.

En analysant les spectres résolus temporellement par ICA-PLS, six composantes indépendantes sont nécessaires pour décrire le jeu de données (cf. Figure III. 29). 4 composantes sont nécessaires pour décrire l'évolution des raies de titane au cours du temps puisque les largeurs de ces raies diminuent au cours du temps. Par exemple, la quatrième composante correspond au titane au plus court délai, suivie par la première, la troisième et enfin la deuxième qui décrit l'évolution du titane aux délais les plus longs. Les deux autres composantes correspondent aux autres éléments mineurs présents dans la matrice. La cinquième composante illustre la présence de l'étain tandis que la sixième illustre la présence du cuivre et du zirconium. En se référant au VIP (Figure III. 30) associé à la PLS appliquée aux proportions de l'ICA, la concentration du cuivre est calculée à partir des raies du cuivre, du zirconium et corrigée par les raies de la matrice à court délai.

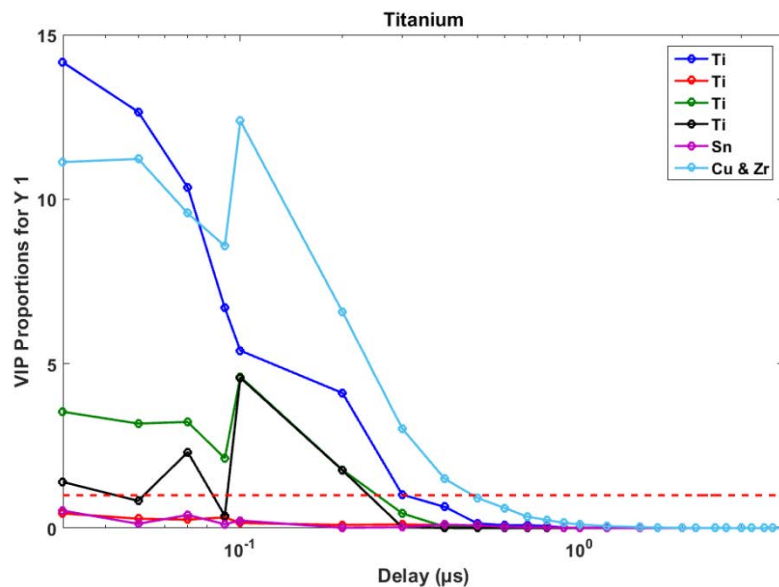
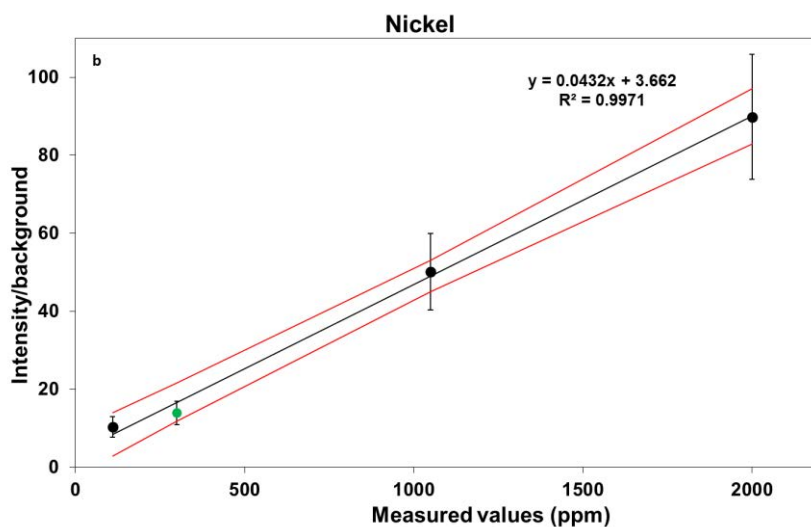
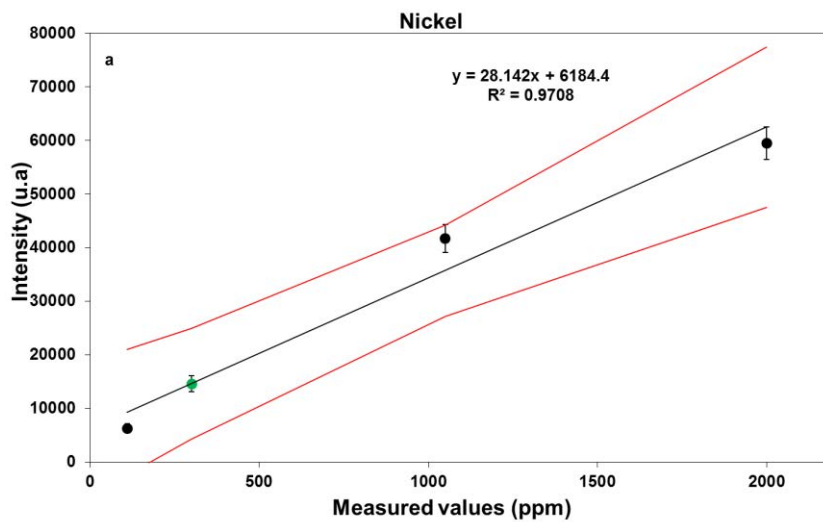


Figure III. 30 VIP de l'ICA-PLS pour la matrice titane.

III.7.3 Nickel

Les résultats de l'étalonnage direct du cuivre dans le nickel (Figure III. 31 et Tableau III. 7) montrent que les trois premiers échantillons sont alignés tandis que la concentration du quatrième échantillon est sous-estimée avec de grandes incertitudes. Ceci peut être dû à l'auto-absorption à concentration élevée et/ou à un effet de matrice sur cet échantillon. Donc pour réduire ces effets nous avons essayé plusieurs types de normalisation. La normalisation par le fond a donné les meilleurs résultats, ce qui permet d'exclure l'hypothèse de l'auto-absorption sur le dernier point, car ce phénomène n'est pas corrigé par normalisation. Nous pouvons remarquer que la linéarité a augmenté, les incertitudes et la limite de détection ont diminué mais la concentration du cuivre dans le deuxième échantillon est maintenant sous-estimée. Il y a donc

peut-être un petit effet de matrice pour cet échantillon (en vert sur les droites d'étalonnage) qui a une composition assez différente des autres (il est composé de 58 % de nickel). La normalisation par le fond a amélioré les performances de l'étalonnage. Nous allons voir maintenant si l'approche multivariée permet d'aller plus loin.



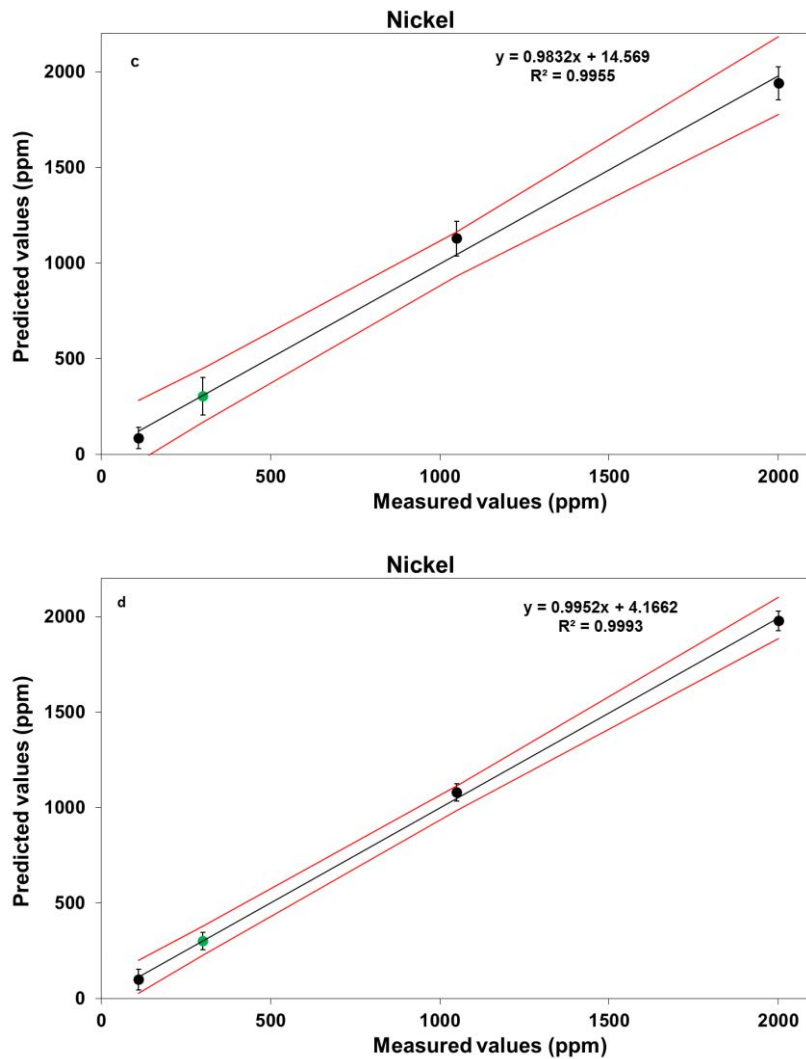


Figure III. 31 Etalonnage du cuivre dans le Nickel par différentes méthodes. (a) étalonnage direct par la raie de cuivre, (b) étalonnage en normalisant par le fond, (c) étalonnage par PLS, (d) étalonnage par ICA-PLS. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur 18 répliques. (En vert, l'échantillon qui contient 58% de nickel).

Tableau III. 7 Résultats obtenus par 4 méthodes d'étalonnage différentes de la concentration du cuivre dans le titane comprenant la limite de détection, l'incertitude ainsi que le RMSEC, RMSECV et RMSET.

	Etalonnage univarié	Etalonnage interne	PLS	ICA-PLS
Limite de détection	900 ppm	400 ppm	350 ppm	180 ppm
Incertitude de prédiction en milieu de gamme	35 %	20 %	13 %	8.5 %
RMSEC	150	220	96	45
RMSECV			112	66
RMSET	266	200	111	62

En comparant les résultats obtenus en appliquant les méthodes multivariées par rapport aux résultats obtenus en étalonnage univarié, nous pouvons déduire que la linéarité augmente, la limite de détection et l'incertitude diminuent. En outre, l'application de l'ICA-PLS aux spectres résolus temporellement donne de meilleurs résultats (amélioration d'un facteur 2) que l'application de la PLS aux données spectroscopiques à délai fixe. En analysant le VIP (Figure III. 32), nous pouvons déduire que la concentration de cuivre calculée par PLS est déterminée à partir des raies de cet élément et corrigée par les raies du titane (un élément mineur présent) et en second lieu par les raies du nickel.

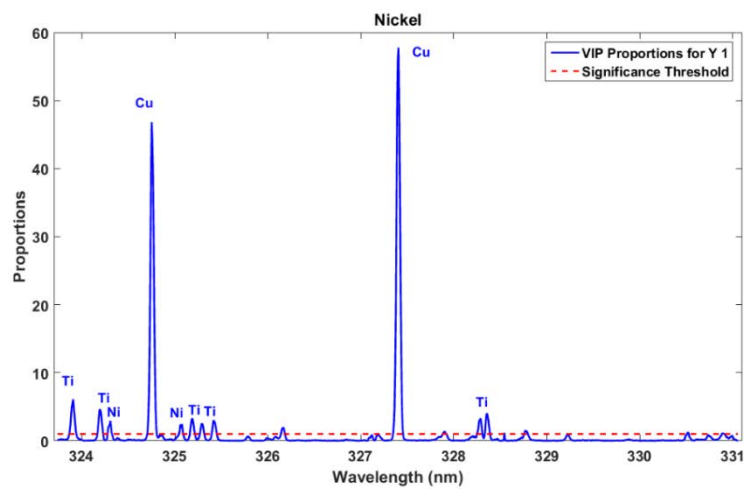


Figure III. 32 VIP de la PLS appliquée aux spectres de nickel à un délai de 0.8 μ s

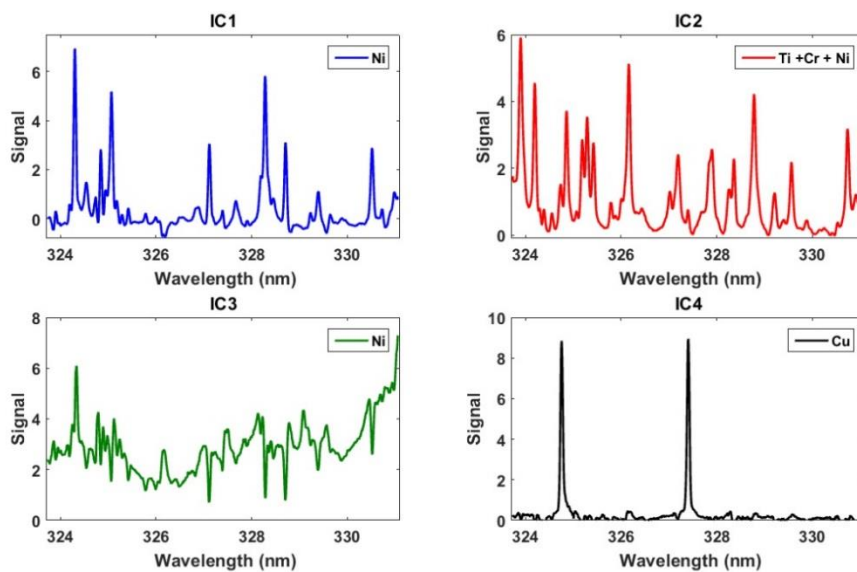


Figure III. 33 Composantes obtenus par application de l'ICA aux spectres de nickel résolus temporellement.

En analysant les spectres résolus temporellement par ICA, quatre composantes indépendantes sont nécessaires pour décrire le jeu de données (cf. Figure III. 33). 2 composantes illustrent l'évolution des raies de nickel, une composante est associée aux raies du titane et du chrome (éléments mineurs présents) et une dernière composante montre la présence du cuivre. D'après le VIP (Figure III. 34), la concentration de cuivre est calculée à partir de l'intensité des raies de cet élément et corrigée en premier lieu par les raies des éléments mineurs présents à délai court.

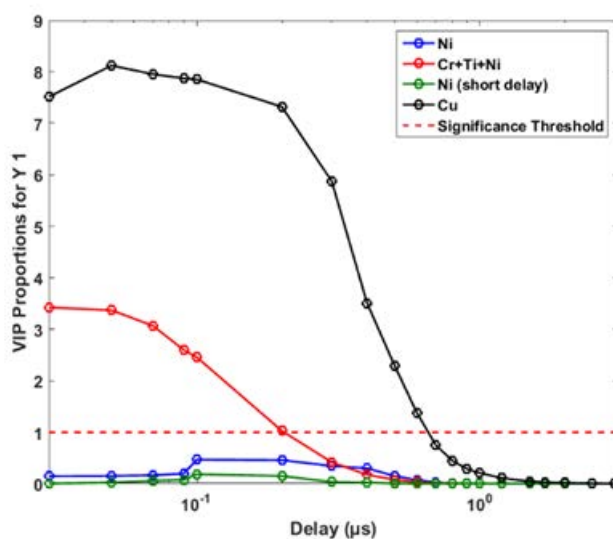
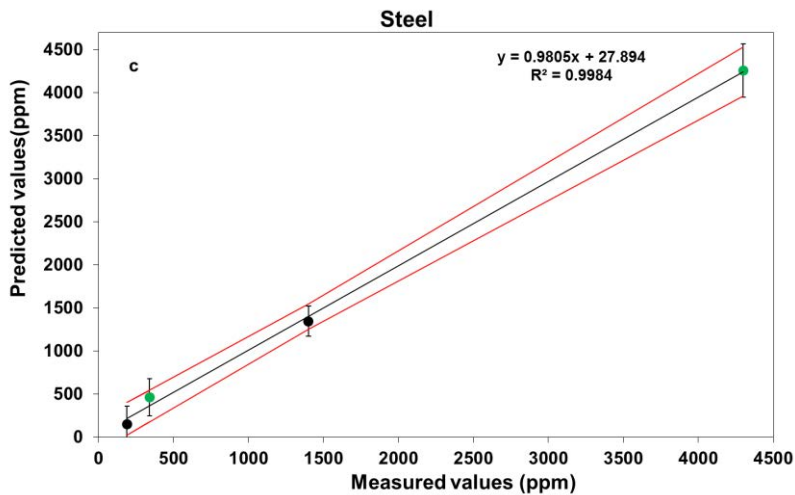
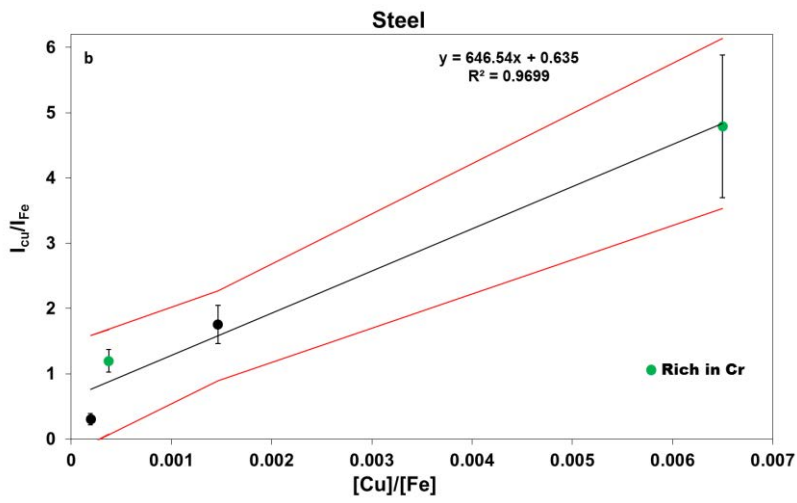
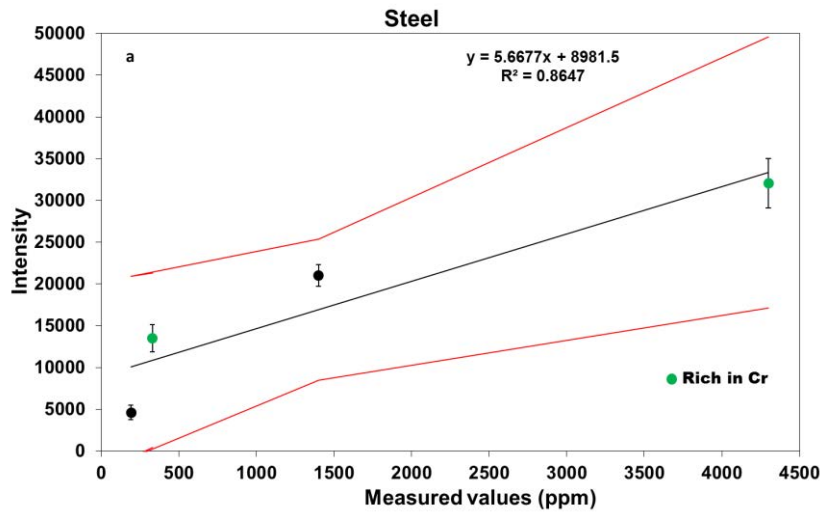


Figure III. 34 VIP de l'ICA-PLS pour la matrice nickel.

III.7.4 Acier

Les mêmes conclusions obtenues pour le nickel peuvent être applicables à l'acier (Figure III. 35 et Tableau III. 8). L'effet de matrice provoqué par la présence de deux échantillons contenant 20% de chrome (en vert sur les droites d'étalonnage), empêche d'appliquer un étalonnage direct. La normalisation par la raie de la matrice à 330.65 nm, améliore le modèle mais le premier échantillon est sous-estimé ou bien les deux suivants sont surestimés. Par conséquent, la normalisation améliore le modèle mais ne corrige pas totalement l'effet de matrice.



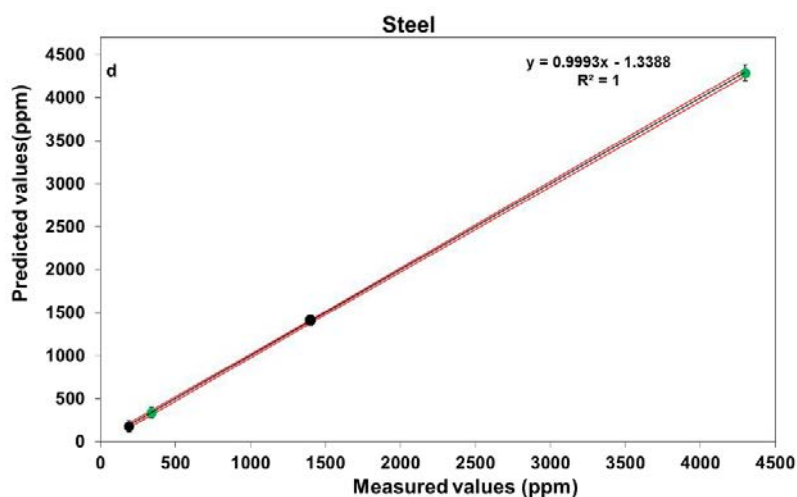


Figure III. 35 Etalonnage du cuivre dans l'acier par différentes méthodes. (a) étalonnage direct par la raie de cuivre, (b) étalonnage en normalisant par une raie de la matrice, (c) étalonnage par PLS, (d) étalonnage par ICA-PLS. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur 18 répliques.

Tableau III. 8 Résultats obtenus par 3 méthodes d'étalonnage différentes de la concentration du cuivre dans l'acier comprenant la limite de détection, l'incertitude ainsi que le RMSEC, RMSECV et RMSET.

	Etalonnage interne	PLS	ICA-PLS
Limite de détection	300 ppm	100 ppm	80 ppm
Incertitude de prédiction en milieu de gamme	200 %	15 %	2.3 %
RMSEC	857	237	98
RMSECV		281	106
RMSET	713	239	70

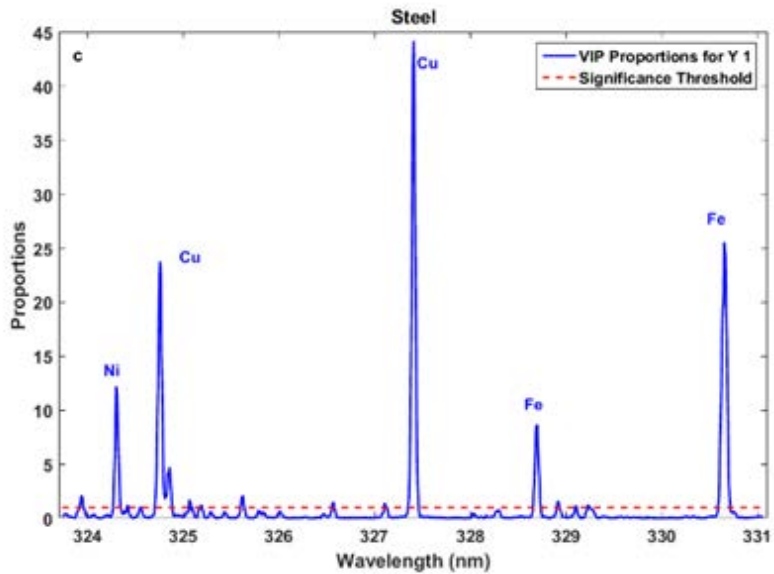


Figure III. 36 VIP de la PLS appliquée sur les spectres d'acier à un délai de 0.9 μ s

En comparant les résultats obtenus en appliquant les méthodes multivariées par rapport aux résultats obtenus en étalonnage univarié, nous pouvons déduire que la linéarité augmente, la limite de détection et l'incertitude diminuent. En outre, l'application de l'ICA-PLS aux spectres résolus temporellement donne de meilleurs résultats (amélioration d'un facteur 5 sur l'incertitude) que l'application de la PLS aux données spectroscopiques à délai fixe. En analysant le VIP (Figure III. 36), nous pouvons déduire que la concentration de cuivre calculée par PLS est déterminée à partir des raies de cet élément et corrigée par les raies de la matrice.

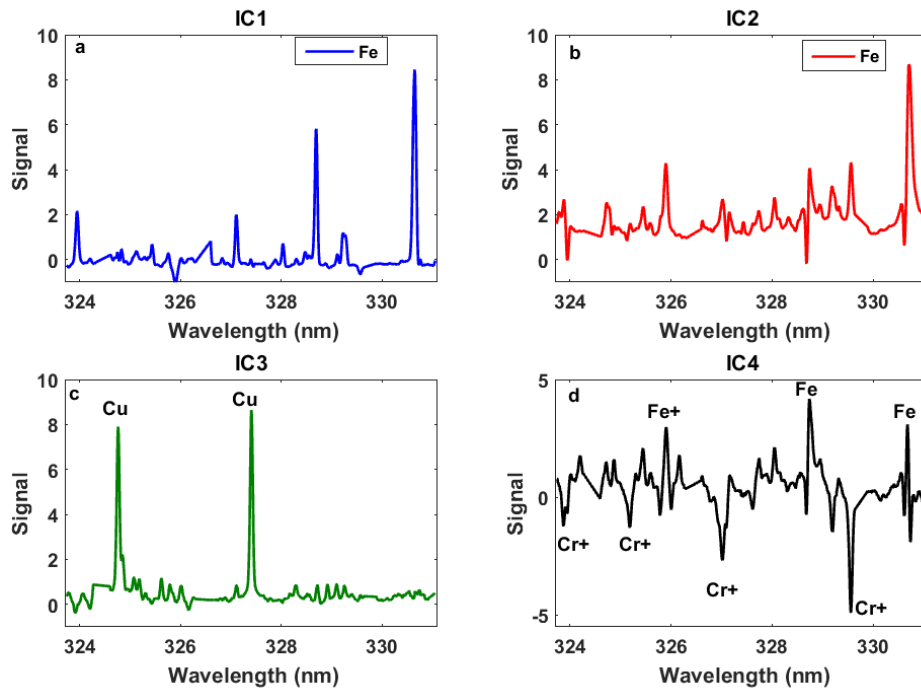


Figure III. 37 Composantes obtenus par application de l'ICA aux spectres d'acier résolus temporellement.

En analysant les spectres résolus temporellement, quatre composantes sont nécessaires pour décrire le jeu de données (cf. Figure III. 37). 2 composantes illustrent l'évolution des raies de fer, une composante est associée aux raies du cuivre, et une composante associée aux autres éléments présents (chrome). D'après le VIP (Figure III. 38), la concentration de cuivre est calculée à partir de l'intensité des raies de cet élément et corrigée en premier lieu par les raies des éléments mineurs présents et en second lieu par les raies de la matrice à court délai.

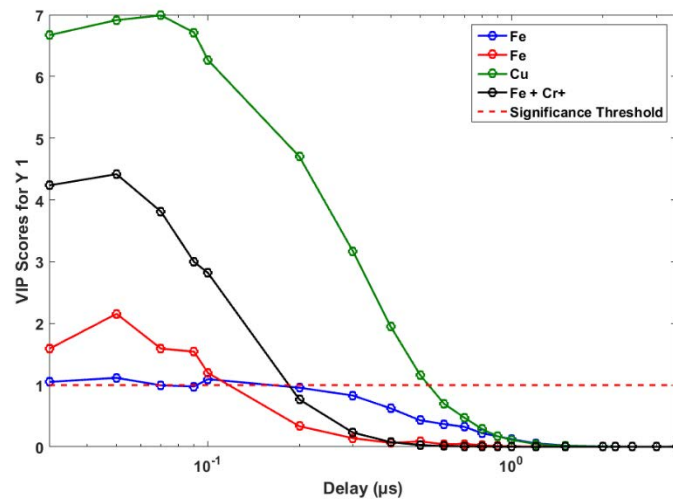


Figure III. 38 VIP de l'ICA-PLS pour la matrice acier.

En résumé, la concentration de cuivre dépend de la matrice dans laquelle elle se trouve. Généralement, cette concentration est déterminée en premier lieu par la raie du cuivre puis corrigée par les raies des éléments mineurs et en second lieu par les raies des éléments majeurs eux-mêmes à courts délais. La correction à court délai peut être liée aux conditions initiales du plasma, où le continuum est dominant, les raies sont larges et la température est élevée. Pour réduire l'effet de tous ces paramètres sur le signal, on normalise par les concentrations à courts délais.

Pour valider que les modèles sont prédictifs, ils ont été appliqués aux échantillons écartés du lot d'apprentissage (un pour chaque matrice).

III.7.5 Prédiction

Les spectres relatifs aux échantillons supposés inconnus ont été analysés par trois méthodes, l'étalonnage univarié après avoir normalisé, par le modèle PLS à délai fixe pour chaque matrice et par ICA-PLS. Les résultats sont illustrés dans le Tableau III. 9.

Tableau III. 9 Prédiction d'une concentration de cuivre inconnue dans quatre matrices différentes en appliquant trois approches : l'étalonnage univarié en normalisant, la PLS et l'ICA-PLS. Les valeurs rouges entre parenthèses sont les valeurs de référence. Les pourcentages entre parenthèses représentent l'écart entre la concentration prédite et la concentration de référence

	Etalonnage interne	PLS	ICA-PLS
Cu dans Al (650 ppm)	690 ppm (+6 %)	690 ppm (+6 %)	660 ppm (+1.5 %)
Cu dans Ti (513 ppm)	580 ppm (+13 %)	455 ppm (-11 %)	430 ppm (-16 %)
Cu dans Ni (800 ppm)	650 ppm (-19 %)	730 ppm (-9 %)	700 ppm (-12.5 %)
Cu dans Fe (720 ppm)	510 ppm (-29 %)	1200 ppm (+67 %)	790 ppm (+8%)

La concentration de cuivre dans l'aluminium est bien prédite par les trois méthodes avec toutefois des résultats légèrement meilleurs en ICA-PLS. Nous pouvons aussi remarquer que la même concentration est prédite par l'étalonnage univarié et la PLS. Ceci est relié au fait que la concentration du cuivre dans l'aluminium dépend seulement des raies du cuivre.

La concentration du cuivre dans le titane est mieux prédite en PLS qu'en étalonnage univarié, ceci est dû à la correction du biais provoqué par la raie de zirconium en appliquant les méthodes multivariées.

Dans le cas du nickel, la concentration de cuivre est bien prédite par PLS et ICA-PLS.

La concentration de cuivre dans l'acier est très bien prédite en appliquant la méthodologie de l'ICA-PLS. Cependant, la prédiction par PLS présente un écart de +66 % par rapport à la concentration de référence. Ceci est dû au fait que l'ICA-PLS corrige les effets de matrice provoqué par la présence de deux étalons contenant 20 % de chrome. Tandis que la PLS ne corrige pas cet effet et ceci est visible sur son VIP où il y a absence des raies de chrome.

La méthodologie d'ICA-PLS a donc montré sa capacité à surmonter les problèmes liés à l'effet de matrice en reliant l'information spectro-temporelle à la variation de la concentration, ce qui a amélioré les performances de l'analyse quantitative par rapport à l'étalonnage univarié d'une part, et par rapport à la régression PLS d'autre part.

III.8. Transfert d'étalonnage

Rappelons que le but principal de cette thèse est l'amélioration de l'analyse quantitative en ligne en milieu nucléaire. Pour cela, il faut que la méthodologie mise au point sur les métaux soit applicable aux matrices nucléaires. Et puisqu'il est assez difficile de trouver des étalons certifiés de ces matrices, un transfert d'étalonnage entre différentes matrices doit être envisagé. Nous allons tester cette démarche en utilisant la méthode de la section précédente pour déterminer un modèle de quantification du cuivre dans 3 matériaux simultanément (acier, nickel et titane). Comme nous l'avons vu précédemment, les raies de la matrice entrent dans la correction des effets de matrice et dans le calcul de la concentration. Dans la fenêtre spectrale où toutes les expériences ont été faites, les raies d'aluminium n'apparaissent pas, c'est pour cette raison que l'aluminium n'est pas pris en compte dans le modèle de quantification multimatériaux.

Puisque nous avons 3 matériaux différents, l'étalonnage obtenu est représenté en concentration atomique plutôt que massique. Ceci permet de corriger le biais dû à la masse molaire du matériau. On compare ainsi directement une même quantité d'atomes émettant quelle que soit la matrice. La concentration atomique est calculée à partir de la concentration massique par la formule suivante :

$$C_{atomique} = \frac{C_{Ni}}{\sum \frac{C_i}{M_i}}$$

Où « C » est la concentration, C_{Ni} est la concentration de l'élément d'intérêt, M_{Ni} est la masse molaire de l'élément Ni , i correspond à tous les autres éléments de l'étalon certifié et M_i est la masse molaire de l'élément i .

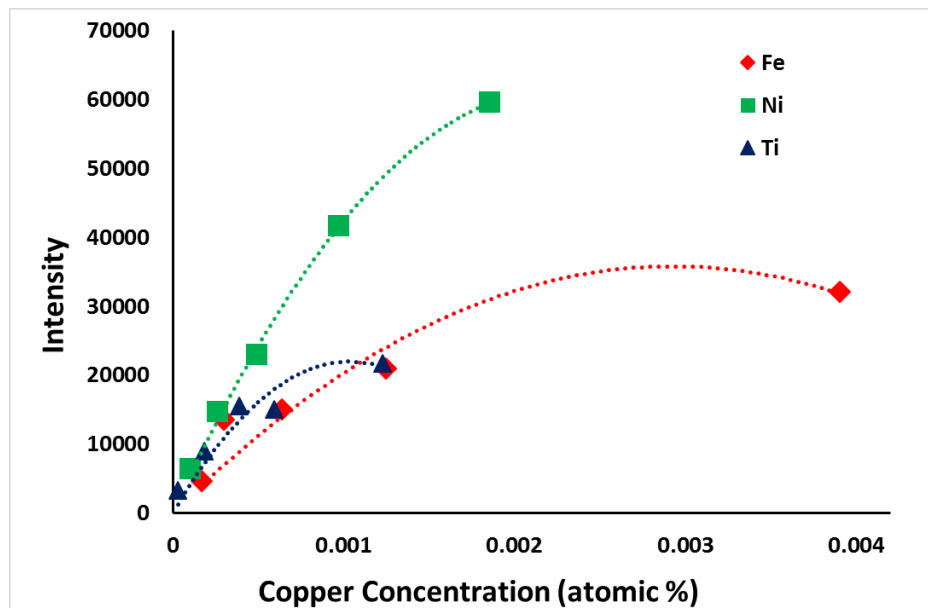


Figure III. 39 Courbes d'étalonnage univarié du cuivre dans trois matériaux différents (acier (rouge), titane (bleu) et nickel (vert)).

La Figure III. 39 présente les étalonnages de la concentration en cuivre obtenus par la méthode directe dans les trois matériaux considérés. La concentration est reportée en pourcentage atomique. Cette figure illustre clairement l'effet de matrice : une même concentration en cuivre donne un signal qui dépend du matériau, et l'analyse quantitative par un étalonnage global est impossible.

La même démarche utilisée pour l'étalonnage de chaque matériau seul a été appliquée aux lots d'apprentissage des trois matériaux ensemble (soit 12 étalons). Il faut noter que pour l'étalonnage des trois matériaux ensemble, une normalisation par l'air total du spectre ainsi que par le nombre de tirs a été effectuée comme prétraitement. Donc en premier lieu l'étalonnage par PLS a été testé à un délai de 0,8 μ s (un délai intermédiaire entre les 3 matériaux pour avoir un rapport signal sur bruit maximal, cf. section III.6.2). 5 composantes ont été nécessaires pour tracer le modèle. Les résultats sont présentés dans la Figure III. 40.

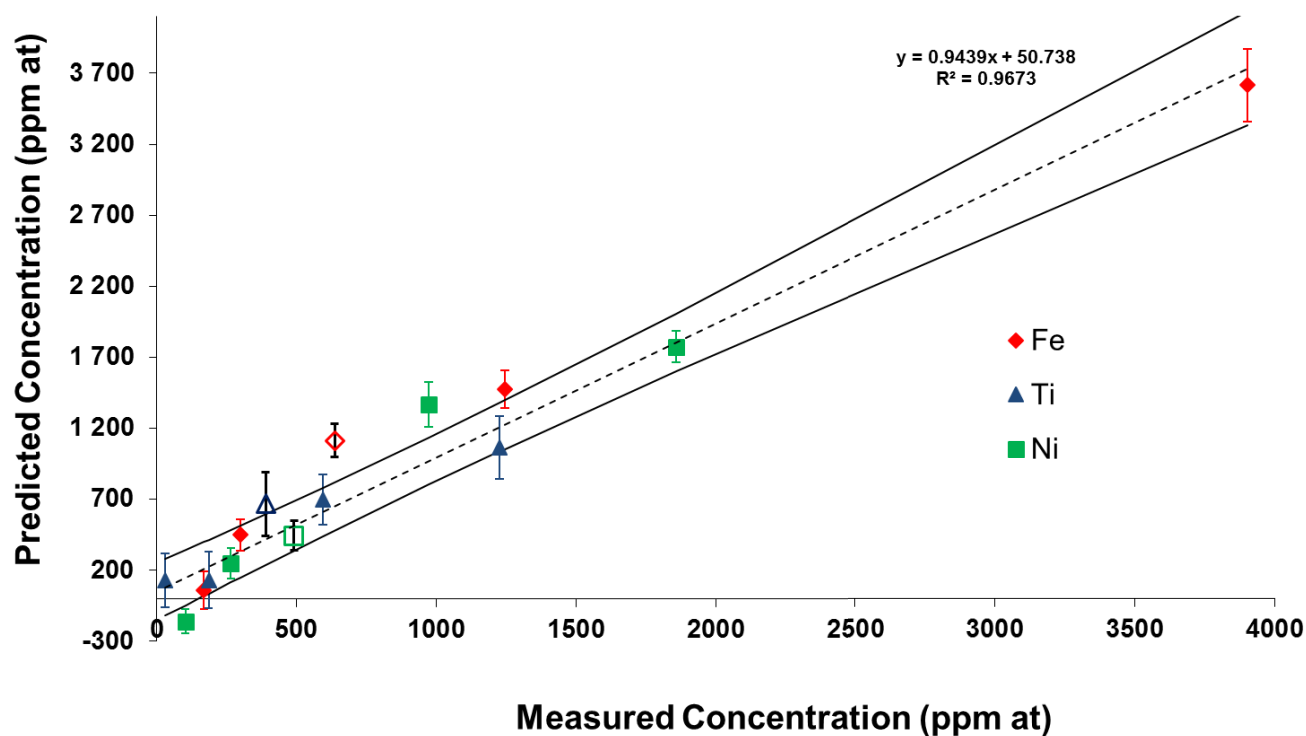


Figure III. 40 Etalonnage du cuivre obtenu par PLS dans trois matériaux différents (acier (rouge), titane (bleu) et nickel (vert)). Les échantillons inconnus prédits sont présentés avec des symboles ouverts.

Nous pouvons remarquer que le modèle décrit bien les échantillons d'acier et de titane. En ce qui concerne le nickel, 2 échantillons sont à l'extérieur des hyperboles. La limite de détection obtenue par ce modèle est de 0.04 % atomique et la limite de quantification est de 0.08% atomique. En regardant le VIP (Figure III. 41), nous pouvons remarquer que les raies de cuivre sont utilisées pour déterminer la concentration du cuivre. Cette concentration est corrigée par les raies de fer et les raies de nickel.

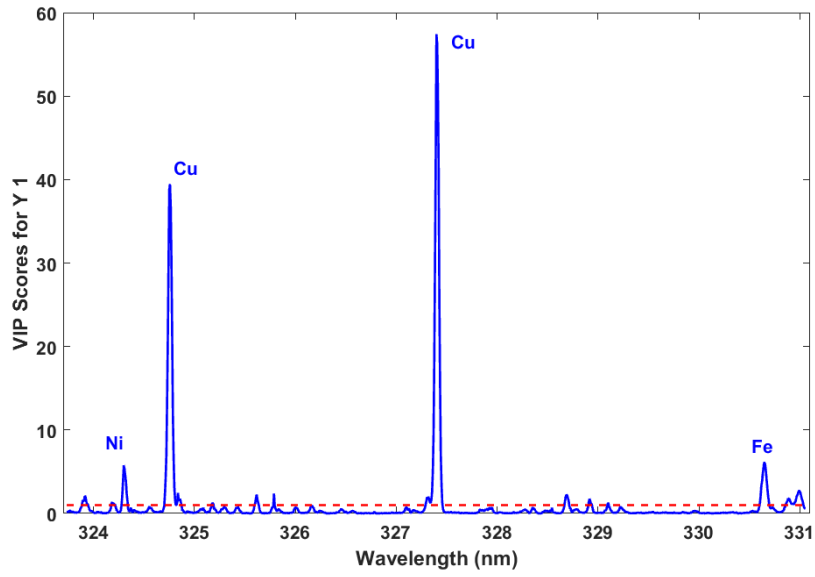


Figure III. 41 VIP de l'étalonnage de 3 matériaux obtenus par PLS.

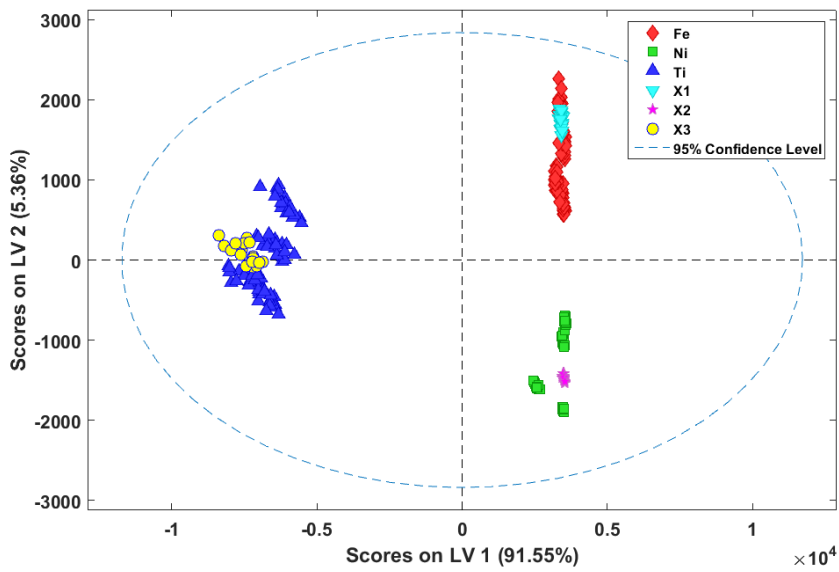


Figure III. 42 Représentation des proportions selon les deux premières composantes en PLS

Les trois étalons de chaque matrice supposés inconnus (cf. paragraphe III.6.3.5) ont été prédits par le modèle global. La nature de ces trois étalons est correctement identifiée (Figure III. 42). La Figure III.42 représente la distribution des données d'entrée de la PLS (dans ce cas les spectres à $d=0.8\mu s$) en fonction des proportions de la première et la deuxième composante. Nous pouvons remarquer que les trois types de matériau sont bien séparés surtout selon les proportions de la deuxième composante. Nous pouvons noter aussi que l'étalon de nickel qui contient 58% de nickel est écarté des autres selon la première composante. En plus, les étalons à prédire pour la matrice de titane et de nickel sont bien au milieu des autres étalons. Pour l'acier, la séparation n'est pas évidente. Cependant, les étalons d'acier sont bien séparés des deux autres matrices et l'étalon inconnu est bien prédit.

En ce qui concerne la quantification (Figure III.40), l'étalon de nickel est bien prédit tandis que ceux du titane et de l'acier sont surestimés. Les résultats obtenus par la PLS ne sont pas satisfaisants.

En ICA-PLS, 5 composantes indépendantes sont nécessaires pour la description des données. La première composante illustre la présence des raies de fer. La deuxième montre la présence du nickel. Les troisième et quatrième composantes sont associées au titane à long et court délais. La dernière composante représente les raies du cuivre seul. Les composantes ainsi que les proportions obtenues par ICA sont représentées dans la Figure III.43.

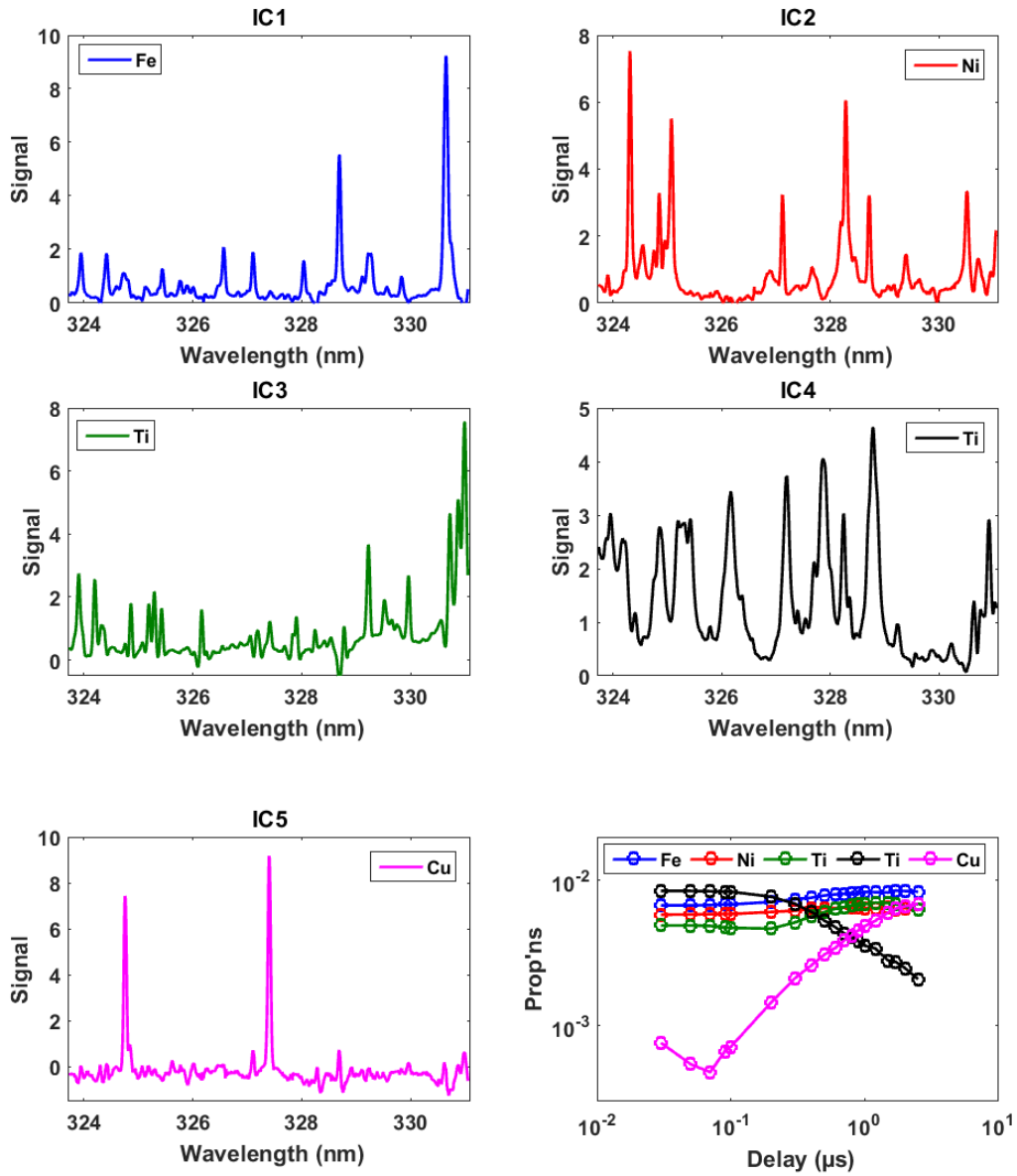


Figure III. 43 Composantes et proportions obtenues pour le jeu de données comportant les trois matériaux ensemble (Acier, nickel et titane).

Ensuite, les proportions obtenues par l'ICA sont utilisées comme données d'entrée pour la PLS. 7 composantes ont été nécessaires pour tracer l'étalonnage. Les résultats sont présentés dans laFigure III. 44.

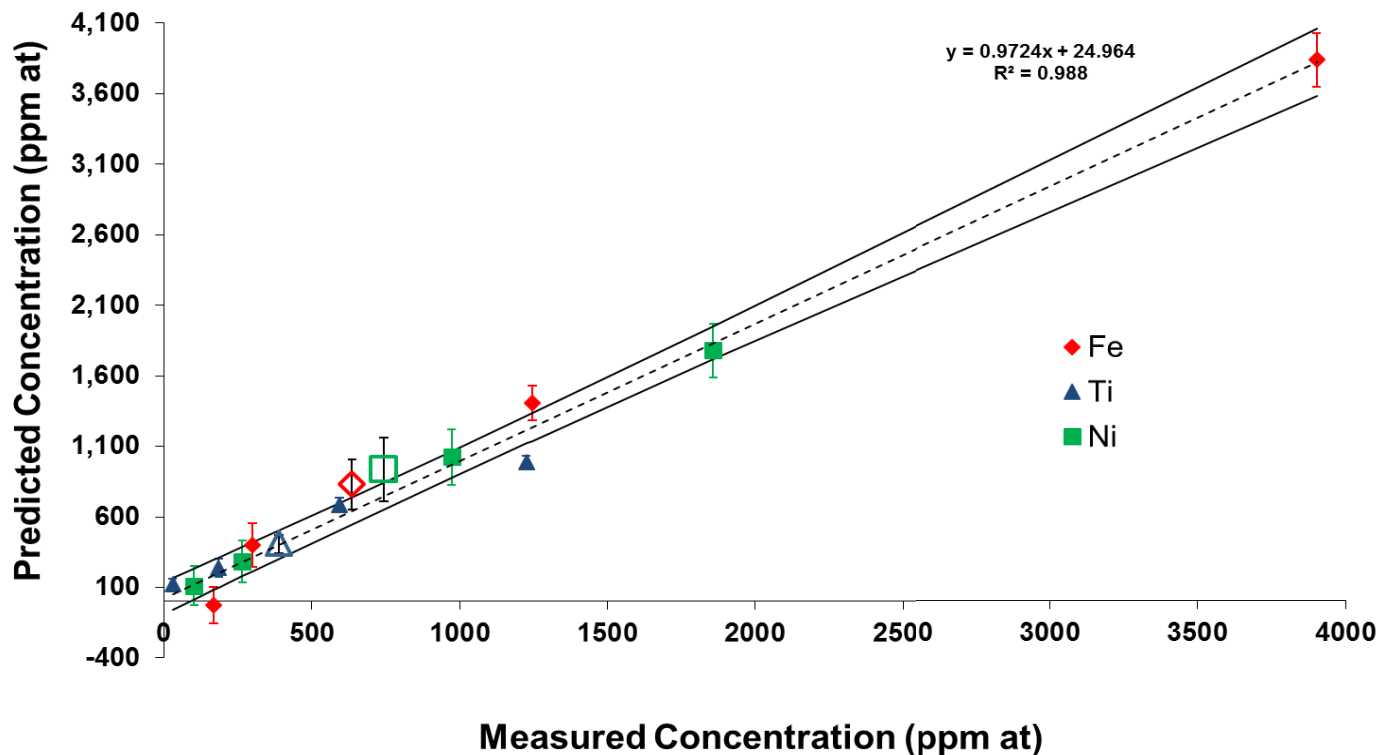


Figure III. 44 Etalonnage du cuivre obtenu par ICA-PLS dans trois matériaux différents (acier (rouge), titane (bleu) et nickel (vert)). Les échantillons inconnus prédits sont présentés avec des symboles ouverts.

Nous pouvons remarquer que le modèle décrit bien les échantillons de nickel et dans une moindre mesure les échantillons d'acier et de titane. Mais ce résultat montre tout de même que la quantification est possible avec une incertitude acceptable, alors que ceci est impossible par la méthode classique univariée. La limite de détection obtenue par ce modèle est de 0.02 % atomique et la limite de quantification est de 0.04% atomique. Ces limites sont plus petites que celles obtenues en PLS d'un facteur 2. En regardant le VIP, nous pouvons remarquer que seule la composante du cuivre est utilisée pour déterminer la concentration du cuivre et corrigée par la concentration de nickel à long délai. En outre, tous les délais sont exploités pour le calcul de la concentration de cuivre alors que pour les matrices individuelles les délais longs n'étaient pas significatifs.

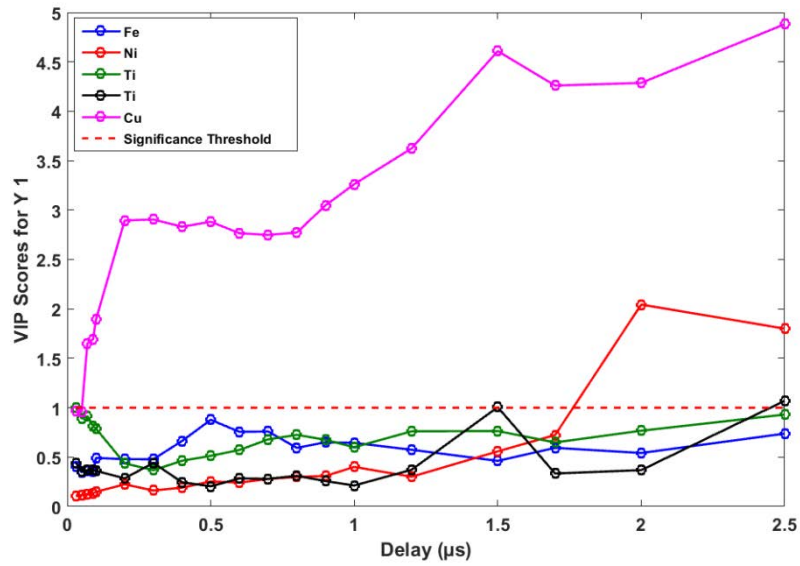


Figure III. 45 VIP de l'étalonnage par ICA-PLS obtenu à partir de trois matériaux simultanément

Le modèle est vérifié par les échantillons du lot de test (Annexe D). Les 3 étalons de prédiction sont bien discriminés (Figure III. 46) et bien prédits par le modèle (Figure III. 44).

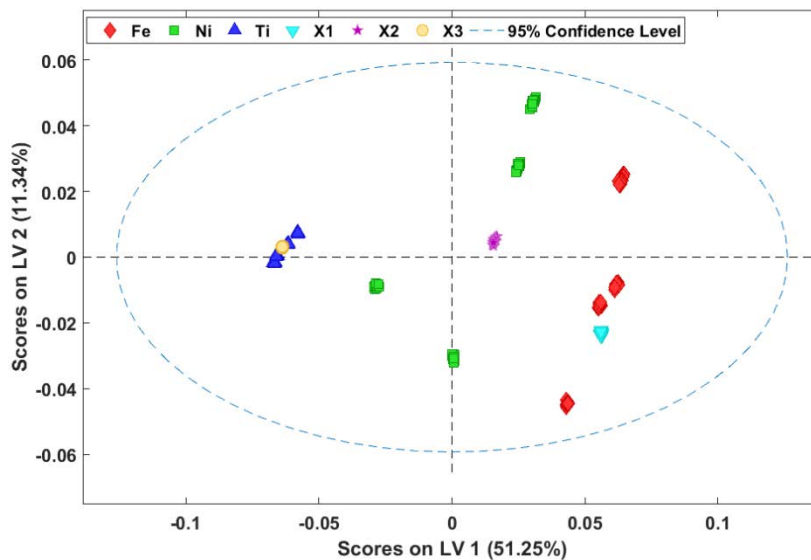


Figure III. 46 Représentation des proportions selon les deux premières composantes en PLS.

Ces résultats montrent qu'une approche chimiométrique du traitement des spectres LIBS résolus temporellement permet de construire un modèle quantitatif prédictif valable sur des

matériaux de différente nature. L'interprétation physico-chimique de ce modèle est relativement simple et repose sur l'analyse des composantes, des proportions et du VIP telle que nous l'avons illustrée dans cette section ainsi que dans les sections précédentes. Cette approche originale de compréhension et correction des effets de matrice ouvre donc la voie à l'analyse quantitative de matériaux plus complexes et notamment nucléaires, y compris dans des conditions de mesure en ligne. Les limites de la démarche mise au point restent cependant mal connues à ce stade, et demandent des études complémentaires pour être précisées.

III.9 Bilan sur l'analyse quantitative

Nous avons développé une méthode chimiométrique originale pour l'analyse quantitative par LIBS, comprenant deux étapes. La première utilise l'ICA (analyse en composantes indépendantes) pour décrire physiquement l'évolution spectro-temporelle du plasma. Cette méthode a été validée dans la première partie de ce chapitre. Elle revient à compresser l'information contenue dans les spectres en un ensemble réduit de composantes, qui sont des spectres caractéristiques du jeu de données, et de proportions, qui traduisent la contribution des composantes au cours du temps. La deuxième étape est la quantification par régression aux moindres carrés partiels (PLS) en utilisant les proportions obtenues par ICA comme données d'entrée. Ainsi, on vise à relier l'information spectro-temporelle extraite par ICA, à la concentration de l'élément d'intérêt.

Nous avons appliqué cette méthodologie à quatre matrices (nickel, aluminium, acier et titane), comprenant différentes concentrations en cuivre. Les résultats quantitatifs obtenus sont ensuite comparés à ceux obtenus par la méthode d'étalonnage univarié et en appliquant la PLS seule à délai fixe. On montre ainsi que l'ICA-PLS permet une meilleure correction des effets de matrice. Ceci est dû au fait que les méthodes multivariées prennent en compte l'information spectrale et temporelle simultanément, ce qui est illustré par des composantes et des évolutions temporelles différentes entre l'analyte et la matrice. Ceci n'est pas le cas avec l'étalonnage univarié et la PLS pour lesquels on prend en compte la seule dimension spectrale.

En outre, les limites de détection du cuivre sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de ppm pour les matrices étudiées. Ces limites de détection ainsi que l'incertitude obtenues par les méthodes multivariées sont inférieures à celles obtenues par les méthodes classiques d'étalonnage et en appliquant la PLS seule.

Finalement, cette méthodologie a été appliquée pour calculer un modèle d'étalonnage de la concentration du cuivre dans trois matériaux différents. On obtient un modèle quantitatif avec

des limites de détection et de quantification satisfaisantes et on a réussi à prédire les concentrations des étalons inconnus. A notre connaissance, c'est le premier modèle quantitatif appliqué à 3 matériaux.

III.10 Conclusion

L'objectif de la deuxième partie de la thèse était de déterminer une méthodologie de quantification, utilisant les deux dimensions, spectrale et temporelle, du signal LIBS et basée sur des méthodes multivariées, pour corriger les problèmes rencontrés en analyse en LIBS. En résumé, l'objectif est de relier l'information spectro-temporelle à l'étalonnage. Cet objectif a été divisé en deux parties. La première a consisté à caractériser une technique chimiométrique permettant de décrire physiquement l'évolution spectro-temporelle de l'émission du plasma. La deuxième partie est le développement d'une méthodologie basée sur des techniques multivariées améliorant l'analyse quantitative.

Sur un jeu de données « modèle » de spectres d'aluminium pur résolus temporellement, la comparaison de trois méthodes, PCA, MCR-ALS et MFICA, montre que les deux dernières fournissent la description des données la plus proche de la réalité et la plus interprétable physiquement. Ceci a été validé en comparant les résultats à ceux obtenus par la méthode univariée de référence. La MFICA a ensuite été utilisée pour exploiter des spectres acquis sous différentes atmosphères ambiantes. Nous avons montré comment interpréter conjointement les composantes et les proportions obtenues afin d'en tirer des informations physiques sur le plasma et son évolution temporelle.

L'emploi de ces méthodes chimiométriques permet d'obtenir rapidement et efficacement une description globale des données, de déconvoluer ou de mettre en évidence certains phénomènes, d'identifier des raies en fonction de critères donnés, etc.

Les performances de la MFICA ont été comparées avec celles de l'ICA utilisant l'algorithme JADE pour l'analyse quantitative du silicium dans l'aluminium. JADE, en se basant sur le principe de l'orthogonalisation, génère des composantes davantage interprétables analytiquement et a donc été privilégiée dans la suite de nos études sur l'analyse quantitative.

Ensuite une technique originale a été mise au point, l'ICA-PLS, visant à quantifier la concentration d'un élément à partir du cube de données résolues spectralement et temporellement. Les résultats obtenus d'une part montrent que les limites de détection obtenues par cette méthodologie multivariée ainsi que l'incertitude de prédiction sont inférieures à celles obtenues par les méthodologies classiques d'étalonnage (univarié ou par PLS), et d'autre part

permettent de corriger en grande partie les effets de matrice. Cette nouvelle approche a même permis de calculer un modèle quantitatif applicable à trois matériaux différents simultanément, le nickel, le titane et l'acier. Ce travail ouvre la voie à l'analyse quantitative par LIBS de matrices complexes que l'on peut rencontrer dans le domaine nucléaire, et pour lesquelles des étalons ne sont pas toujours disponibles, ou pas suffisamment représentatifs.

III.11 Références Chapitre III

1. W. Lei, V. Motto-Ros, M. Boueri, Q. Ma, D. Zhang, L. Zheng, H. Zeng, J. Yu, Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2009). 64(9): p. 891-898.
2. H.C. Liu, X.L. Mao, J.H. Yoo, R.E. Russo, Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon. *Spectrochimica Acta Part B* (1999). 54: p. 1607-1624.
3. C. Bohling, K. Hohmann, D. Scheel, C. Bauer, W. Schippers, J. Burgmeier, U. Willer, G. Holl, W. Schade, All-fiber-coupled laser-induced breakdown spectroscopy sensor for hazardous materials analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2007). 62(12): p. 1519-1527.
4. C. Bohling, D.S., K. Hohmann, W. Schade, M. Reuter, G. Holl, Fiber-optic laser sensor for mine detection and verification. *Applied Optics* (2006). 45(16): p. 3817-3825.
5. K. Pearson, On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philosophical Magazine* (1901). 2: p. 559-572.
6. W. H. Lawton, E. A. Sylvestre, Self Modeling Curve Resolution. *Technometrics* (1971). 13(3): p. 617-633.
7. J. Josse and F. Husson, Selecting the number of components in principal component analysis using cross-validation approximations. *Computational Statistics & Data Analysis* (2012). 56(6): p. 1869-1879.
8. R. Tauler, Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (1995). 30: p. 133-146.
9. A. de Juan and R. Tauler, Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures. *Analytica Chimica Acta*, (2003). 500(1-2): p. 195-210.
10. R. Bro and S. De Jong, A Fast Non-negativity-constrained Least Squares Algorithm. *Journal Of Chemometrics* (1997). 11: p. 393-401.
11. R. Bro and N.D. Sidiropoulos., Least squares algorithms under unimodality and non-negativity constraints. *Journal Of Chemometrics* (1998). 12: p. 223-247.
12. M. H. Van Benthem, M. R. Keenan and D.M. Haaland, Application of equality constraints on variables during alternating least squares procedures. *Journal of Chemometrics* (2002). 16: p. 613-622.
13. M. Maeder, A. Zilian, Evolving Factor Analysis, a New Multivariate Technique in Chromatography. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (1988). 3: p. 205-213.
14. P. C., Independent component analysis A new concept? *Signal Processing*, 1994. 36: p. 287-314.
15. C. Jutten and J. Herault, Blind separation of sources, Part I" An adaptive algorithm based on neuromimetic architecture. *Signal Processing* (1991). 24 : p. 1-10.

16. O. Forni, S. Maurice, O. Gasnault, R.C. Wiens, A. Cousin, S.M. Clegg, J-B. Sirven, J. Lasue., Independent component analysis classification of laser induced breakdown spectroscopy spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2013). 86: p. 31-41.
17. J. Lasue, R.C.Wiens., T. F. Stepinski, O. Forni, S. M. Clegg, S. Maurice, ChemCam, team, Nonlinear mapping technique for data visualization and clustering assessment of LIBS data: application to ChemCam data. *Anal Bioanal Chem* (2011). 400(10): p. 3247-60.
18. D.N. Rutledge, and D. Jouan-Rimbaud Bouveresse, Independent Components Analysis with the JADE algorithm. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, (2013). 50: p. 22-32.
19. P.A.d.F.R. Højen-Sørensen, O.Wither, L. K. Hansen, Mean-Field Approaches to Independent Component Analysis. *Neural Computation*, (2002). 14: p. 889-918.
20. A. J. Bell, T.J. Sejnowski, An Information-Maximization Approach to Blind Separation and Blind Deconvolution. *Neural Computation*, (1995). 7: p. 1129-1159.
21. A. Hyvarinen, E.Oja., A fast fixed-point algorithm for independent component analysis. *Neural Computation*, (1997). 9: p. 1483–1492.
22. F. R. Bach, M.I.Jordan, Kernel Independent Component Analysis. *Journal of Machine Learning Research*, (2002). 3: p. 1-48.
23. N. Hu, S. S. Su, and X. Kong, Spectral Synthesis via Mean Field approach to Independent Component Analysis. *Research in Astronomy and Astrophysics*, (2016). 16(3): 12 pp.
24. M. Vosough, Using mean field approach independent component analysis to fatty acid characterization with overlapped GC-MS signals. *Anal Chim Acta*, (2007). 598(2): p. 219-26.
25. D. Jouan-Rimbaud Bouveresse, A. Moya-González, F. Ammari, D.N. Rutledge, Two novel methods for the determination of the number of components in independent components analysis models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (2012). 112: p. 24-32.
26. G.Y. Smolentsev, and A.V. Soldatov, Analysis of time-resolved XANES spectra for determining the organometallic compound structure in solution. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, (2009). 3(3): p. 398-401.
27. Y. Zhou, B. Li, and P. Zhang, Fourier transform infrared (FT-IR) imaging coupled with principal component analysis (PCA) for the study of photooxidation of polypropylene. *Appl Spectrosc*, (2012). 66(5): p. 566-73.
28. A. Kassouf, M.El Rakwe, H. Chebib, V. Ducruet, D. N. Rutledge, J. Maalouly, Independent components analysis coupled with 3D-front-face fluorescence spectroscopy to study the interaction between plastic food packaging and olive oil. *Anal Chim Acta*, (2014). 839: p. 14-25.
29. A. Smolders, F. De Martino, N. Staeren, P. Scheunders, J. Sijbers, R. Goebel, E. Formisano, Dissecting cognitive stages with time-resolved fMRI data: a comparison of fuzzy clustering and independent component analysis. *Magn Reson Imaging*, (2007). 25(6): p. 860-8.
30. J.C. Gomez Martin, P. Spietz, J. Orphal, J. P. Burrows., Principal and independent components analysis of overlapping spectra in the context of multichannel time-resolved absorption spectroscopy. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, (2004). 60(11): p. 2673-93.
31. W.H. Cassinelli, L. Martins, A. R. Passos, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. Rochet, V. Briois., Multivariate curve resolution analysis applied to time-resolved synchrotron X-ray

Absorption Spectroscopy monitoring of the activation of copper alumina catalyst. *Catalysis Today*, (2014). 229: p. 114-122.

32. B. Debus, M. Sliwa, H. Miyasaka, J. Abe, C. Ruckebusch, Multivariate curve resolution - alternating least squares to cope with deviations from data bilinearity in ultrafast time-resolved spectroscopy. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (2013). 128: p. 101-110.

33. L. Blanchet, C. Ruckebusch, A. Mezzetti, J. P. Huvenne, A. de Juan, Monitoring and Interpretation of Photoinduced Biochemical Processes by Rapid-Scan FTIR - Difference Spectroscopy and Hybrid Hard and Soft Modeling. *J. Phys. Chem. B*, (2009). 113: p. 6031-6040.

34. C. Ruckebusch, M. Sliwa, P. Pernot, A. de Juan, R. Tauler, Comprehensive data analysis of femtosecond transient absorption spectra: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (2012). 13(1): p. 1-27.

35. R. Saad, D. L'Hermite, and B. Bousquet, Unexpected temporal evolution of atomic spectral lines of aluminum in a laser induced breakdown spectroscopy experiment. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (2014). 101: p. 330-334.

36. Rawad Saad, Etudes physico-chimiques des plasmas induits par laser pour l'analyse quantitative des matériaux dans les systèmes nucléaires. Université de Bordeaux, Soutenue le 24 octobre 2014.

37. ICA Toolbox Homepage. <http://isp.imm.dtu.dk/toolbox/ica>.

38. Multivariate Curve Resolution Homepage <http://www.mcrals.info/>.

39. J.D. Huba, NRL plasma formulary. *Naval Research Laboratory Washington, DC 20375-5320* (2002): p. 64 pages.

40. H. Wold, Estimation of principal component and related models by iterative least squares, *Multivariate Analysis. In P.R. Krishnaiah (Ed.). Multivariate Analysis* (1966) pp.391-420. Academic Press, New York.

41. H. WOLD, Soft modelling by latent variables; the non-linear iterative partial least squares approach, in *Perspectives in Probability and Statistics* (1975),, Papers in Honour of M. S. Bartlett, J. Gani, ed., Academic Press, London.

42. M. B. Seasholtz and B. R. Kowalski., The Effect Of Mean Centering On Prediction In Multivariate Calibration, *Journal Of Chemometrics* (1992). 6: p. 103-111.

43. D. Ballabio, and V. Consonni, Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA. *Analytical Methods* (2013). 5(16): p. 3790.

44. H.A. Martens, P. Dardenne, Validation and verification of regression in small data sets. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, (1998). 44: p. 99-121.

45. I.-G. Chong, and C.H. Jun, Performance of some variable selection methods when multicollinearity is present. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (2005). 78 (1-2): p. 103-112.

46. J.M, Mermet, Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept? *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2008). 63(2): p. 166-182.

Conclusion Générale

L'analyse en ligne et in situ constitue aujourd'hui un axe de développement stratégique pour la chimie analytique dans le domaine nucléaire pour différentes applications : contrôle de procédé, surveillance des effluents et des déchets, non prolifération... Elle est difficile pour plusieurs raisons : instrumentales (robustesse des systèmes, conditions environnementales...), méthodologiques (échantillonnage, étalonnage...) et liées à la complexité physico-chimique des échantillons analysés (nombreux éléments, émettant beaucoup de raies...).

La LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique d'analyse élémentaire directe et rapide, basée sur l'exploitation du spectre d'émission optique du plasma issu de l'ablation laser d'un échantillon. Bien adaptée à l'analyse en ligne, elle permet d'obtenir des spectres très complexes et riches en informations. Cependant, le couplage des phénomènes physiques sous-jacents et le caractère transitoire du plasma rendent la compréhension et l'optimisation de la mesure complexes. Par conséquent, il faut améliorer la maîtrise et les performances de l'analyse quantitative en ligne par LIBS. Pour cela, les méthodes multivariées sont des outils adaptés, qui ont été mis en œuvre avec succès sur des problématiques similaires dans d'autres domaines de la spectroscopie.

L'objectif de la thèse est donc de développer des approches innovantes, basées sur l'utilisation de méthodes multivariées, permettant d'améliorer la maîtrise et les performances de l'analyse quantitative en ligne par LIBS.

Cet objectif a été divisé en deux axes : l'optimisation des paramètres expérimentaux en utilisant les plans d'expériences et la correction des effets de matrice en analyse quantitative par des techniques chimiométriques.

En LIBS, le signal dépend de différentes variables issues de l'interaction laser/matière, principalement la quantité de matière ablatée et la température du plasma. Ces deux grandeurs dépendent à leur tour de manière complexe des paramètres expérimentaux liés à la focalisation du faisceau laser et aux paramètres temporels de la détection. Nous avons donc cherché à caractériser conjointement l'ablation laser, le signal LIBS et la température du plasma au cours du temps et dans différentes configurations de focalisation du faisceau laser, afin de déterminer le point de fonctionnement optimum pour l'analyse quantitative par LIBS. Pour cela, un

montage expérimental a été mis en place pour pouvoir faire varier et contrôler les principaux paramètres expérimentaux. Puis un plan d'expériences composite centré a été proposé pour modéliser la relation entre cinq facteurs et les réponses. Ce type de plan a été retenu car il permet de tenir compte d'une part du couplage entre les facteurs, d'autre part de la non linéarité entre les facteurs et les réponses. Les facteurs choisis étaient l'énergie de l'impulsion, le diamètre du faisceau sur la lentille de focalisation, la distance focale de cette dernière, la distance lentille-échantillon et le délai temporel par rapport au tir laser. Quant aux réponses, nous avons choisi deux réponses en lien avec les propriétés physiques du plasma, le volume ablaté et un indicateur de température, et trois réponses analytiques : l'intensité du signal LIBS, sa répétabilité et le rapport signal sur bruit (RSB).

Nous déduisons que le volume ablaté maximal est obtenu pour l'ouverture numérique la plus grande, un éclairage maximal et dans le plan focal. La température dépend seulement du délai et de la distance focale. La température maximale est obtenue pour le délai le plus petit et la focale la plus petite. Le RSB maximal est obtenu pour l'ouverture numérique la plus grande, un éclairage optimal et quand on focalise à l'intérieur de l'échantillon.

L'optimum analytique a été défini comme le meilleur compromis entre une intensité élevée et la meilleure répétabilité. Cet optimum est obtenu pour l'énergie maximale, le délai minimal et quand on focalise à l'intérieur de l'échantillon. On constate alors que le volume ablaté est optimal (80% du volume maximal du plan d'expériences), que la température est élevée (86% de la température maximale) et que le RSB est optimal (70 % du RSB maximal). Par conséquent, l'optimisation des conditions analytiques est obtenue pour un éclairage optimal conduisant à un optimum entre la masse ablatée et la température du plasma.

Cet optimum a été vérifié par des expériences réalisées un an après l'acquisition des données du plan ce qui montre la validité du modèle ainsi que sa justesse.

Au-delà de l'influence des paramètres expérimentaux, le signal LIBS d'un élément dépend de la matrice dans lequel il se trouve. Ce phénomène, dénommé effet de matrice, est largement documenté dans la littérature. Les approches couramment employées pour tenter de s'en affranchir consistent à normaliser le signal analytique par celui d'un autre élément, à utiliser des méthodes multivariées (PLSR, PCR...), ou encore à compenser les fluctuations de masse ablatée et de température du plasma par une approche basée sur la modélisation de l'émission du plasma (approche dite calibration-free). Autrement dit, il s'agit de corriger le signal à partir du spectre lui-même, par une méthode plus ou moins complexe. Néanmoins, le signal LIBS

possède une dimension temporelle qui est la plupart du temps négligée. Et l'émission d'un élément dans le plasma, qu'il s'agisse de son intensité ou de son profil temporel, dépend des conditions initiales du plasma (qui dépendent de la matrice), des propriétés spectroscopiques des éléments (analyte et éléments majeurs constitutifs de la matrice), et de l'environnement. Par conséquent, l'idée directrice de la deuxième partie de la thèse est que l'exploitation du signal temporel pourrait permettre de diagnostiquer des effets de matrice, et éventuellement de les corriger en partie.

Pour cela, nous avons procédé en deux étapes. La première a consisté à caractériser une méthode chimiométrique permettant de décrire l'évolution temporelle des spectres LIBS, et interprétable physiquement. La deuxième a consisté à développer une méthode multivariée permettant de corriger les effets de matrice tout en tenant compte des deux dimensions, spectrale et temporelle, du signal.

Ainsi, l'évolution temporelle du signal LIBS d'un échantillon d'aluminium pur a été mesurée entre 0,2 et 15 μ s après l'impulsion laser sous quatre atmosphères différentes (air, azote, néon, et un mélange 50/50 d'argon et de néon). Les spectres résolus en temps sous air ont été traités avec 3 méthodes chimiométriques : l'Analyse en Composantes Principales (PCA), l'Analyse en Composantes Indépendantes en champ moyen (MFICA) et la Résolution Multivariée de Courbes par régression des moindres carrés alternés (MCR-ALS). Ces méthodes décomposent les spectres expérimentaux en combinaison linéaire d'un petit nombre de composantes. L'observation des proportions et des composantes fournit une interprétation physique de l'émission temporelle du plasma.

Les résultats montrent que les contributions des espèces ioniques, neutres et moléculaires sont bien caractérisées, et leur dynamique temporelle peut être déterminée. Parmi les trois méthodes étudiées, nous avons montré que la MCR-ALS ainsi que la MFICA donnent des résultats physiquement interprétables. Ensuite la MFICA a été sélectionnée pour analyser les spectres obtenus sous différentes atmosphères, et également des spectres plus complexes d'alliages d'aluminium.

On obtient des conclusions similaires concernant les contributions des différentes espèces présentes dans le plasma. Cependant, on peut voir également que l'évolution de la largeur des raies est prise en compte dans les composantes, et que ces dernières permettent d'identifier, pour une espèce donnée, des groupes de raies au comportement temporel différent. En outre, la comparaison entre les différentes atmosphères donne un aperçu original de l'effet de ce

paramètre sur l'évolution temporelle du plasma. Ces résultats montrent que les méthodes chimiométriques sont des techniques très puissantes pour la description de l'évolution temporelle des spectres LIBS complexes.

Dans la dernière partie de la thèse, l'objectif est de développer une approche chimiométrique pour l'analyse quantitative des solides par LIBS en utilisant à la fois la dimension spectrale et temporelle du signal, en vue de comprendre et corriger les effets de matrice.

Une méthode chimiométrique originale comprenant deux étapes a été développée. La première utilise l'ICA ; elle découle directement des conclusions précédentes sur la description physique de l'évolution spectro-temporelle du plasma. La deuxième étape est la quantification par régression aux moindres carrés partiels (PLS) en utilisant les proportions obtenues par ICA comme données d'entrée. Ainsi, on vise à relier l'information spectro-temporelle extraite par ICA, à la concentration de l'élément d'intérêt.

Nous avons appliqué cette méthodologie à quatre matrices (nickel, aluminium, acier et titane), comprenant différentes concentrations en cuivre. Les résultats quantitatifs obtenus sont ensuite comparés à ceux obtenus à délai fixe par une méthode d'étalonnage classique et en appliquant la régression PLS.

On précise que pour certaines matrices, un étalon présente une composition significativement différente de celle des autres. Ainsi pour la matrice acier par exemple, deux étalons ont une concentration en chrome de 20 % alors que pour tous les autres cette concentration est négligeable. On peut ainsi comparer les performances obtenues par les méthodes classiques et par notre méthode ICA-PLS à deux niveaux : 1. L'étalonnage sur des étalons « standard » ; 2. la prédiction de la concentration d'un échantillon inconnu, ce qui suppose de construire un modèle quantitatif global visant à étalonner la mesure sur un échantillon à partir d'échantillons de référence de nature différente.

Les résultats obtenus montrent que les limites de quantification obtenues par ICA-PLS ainsi que l'incertitude de la mesure sont inférieures à celles obtenues par les méthodologies classiques d'étalonnage à délai fixe. La méthodologie développée permet ainsi de donner une interprétation physique aux effets de matrice observés, et à les réduire en partie en utilisant judicieusement l'information spectro-temporelle des éléments constitutifs de la matrice d'une part, et de l'analyte d'autre part.

Enfin, un modèle de quantification présentant un niveau d'incertitude acceptable a été établi en utilisant la même approche à partir de trois matériaux différents. Cette étape constitue une avancée importante, ouvrant la voie à l'analyse quantitative par LIBS de matrices complexes que l'on peut rencontrer dans le domaine nucléaire, et pour lesquelles des étalons ne sont pas toujours disponibles, ou pas suffisamment représentatifs.

Les approches mises au point durant la thèse, couplant la dimension spectro-temporelle du signal LIBS aux méthodes d'analyse multivariée, ainsi que l'optimisation du signal LIBS en utilisant un plan d'expériences, ont été développées, confirmées et exploitées selon les objectifs précis considérés dans chaque cas. Toutefois, ces approches sont applicables à beaucoup d'autres objectifs et questions, notamment dans le secteur de l'analyse en ligne en milieu nucléaire.

D'une part, on pourrait imaginer réaliser un plan d'expériences permettant d'obtenir des conditions expérimentales optimales pour plusieurs éléments simultanément et réaliser les mesures de quantification dans ces conditions. En outre, le plan d'expériences effectué pendant cette thèse s'est basée sur des facteurs instrumentaux, ce qui a limité l'interprétation des résultats en fonction des paramètres physiques de l'interaction laser/matière, comme l'ouverture numérique et l'éclairement. La perspective que nous proposons est d'effectuer un plan d'expériences en prenant en compte les paramètres physiques comme facteurs.

D'autre part, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour aller plus loin dans cette direction. Ainsi, nos mesures étaient effectuées à l'échelle du laboratoire et sur des échantillons métalliques standards. Des tests ultérieurs seront nécessaires pour valider l'approche avec des échantillons nucléaires, afin d'ajuster notre modèle ICA-PLS vis-à-vis des contaminants et impuretés pouvant se trouver dans ces échantillons. L'insertion d'autres matériaux dans ce modèle pourrait aussi le renforcer.

En outre, il faut valider l'approche ICA-PLS. Ensuite, les limites de cette approche doivent être étudiées surtout que le modèle quantitatif donne des bons résultats pour 3 matériaux différents mais pas pour l'aluminium. Et ensuite, la question qu'il faut élaborer est-ce que cette approche fonctionne pour un plus grand nombre de matériaux ?

Enfin, pour améliorer la quantification, des méthodes alternatives peuvent être testées par exemple la MCR-ALS en appliquant la contrainte de corrélation [1]. A cela s'ajoute, les

méthodes d'orthogonalisation [2-4] ou bien les méthodes multi tableaux [5], surtout en combinant des données provenant de différentes matrices et à différents délais. Les méthodes d'orthogonalisation permettent de prendre en compte les différentes grandeurs qui peuvent influencer la robustesse du modèle d'étalonnage. En appliquant ces méthodes, les sous-espaces du bruit sont identifiés en premier lieu pour être enlevés de l'espace de mesure.

Les méthodes multi tableaux visent à trouver les composantes communes à l'ensemble des tableaux. Par conséquent elles permettent d'estimer les contributions de chacun de ces tableaux dans l'étalonnage de l'analyte à doser, permettant la correction des effets illustrés dans ces composantes.

Références Conclusion

1. G. Ahmadi, R. Tauler, H. Abdollahi, Multivariate calibration of first-order data with the correlation constrained MCR-ALS method. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2015. 142: p.143–150.
2. J.-M. Roger, F. Chauchard, and V. Bellon-Maurel, EPO–PLS external parameter orthogonalisation of PLS application to temperature-independent measurement of sugar content of intact fruits. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2003. 66(2): p. 191-204.
3. M. Zeaiter, J.M. Roger and V. Bellon-Maurel, Robustness of models developed by multivariate calibration. Part II: The influence of pre-processing methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2005. 24(5): p. 437-445.
4. J.C. Boulet, T. Doco and J.M. Roger, Improvement of calibration models using two successive orthogonal projection methods. Application to quantification of wine mannoproteins. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2007. 87(2): p. 295-302.
5. D. Jouan-Rimbaud Bouveresse, R. Climaco Pinto, L.M. Schmidtke, N. Locquet, D.N. Rutledge, Identification of significant factors by an extension of ANOVA–PCA based on multi-block analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2011. 106(2): p. 173-182.

Annexe

Annexe A : Constantes d'équilibre des molécules d'AlO et AlN

Tableau annexe. 1. Constantes d'équilibre des molécules d'AlO et AlN pour différentes températures du plasma [1].

T (k)	3000	4000	5000	6000
K_{AlO}	85.58	6.7	1.52	0.57
K_{AlN}	$8.18 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$1.77 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$

Tableau annexe. 2 Composition élémentaire en % massique des alliages d'aluminium contenant 1 et 10% de silicium.

Référence	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	Zn
60323	84.99	3.90	0.40	0.39	0.00	0.00	0.00	10.1	0.00	0.00	0.22
358	97.49	0.06	0.56	0.21	0.11	0.06	0.08	1.10	0.05	0.17	0.11

1. R. Saad, D. L'Hermite, and B. Bousquet, Unexpected temporal evolution of atomic spectral lines of aluminum in a laser induced breakdown spectroscopy experiment. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (2014). 101: p. 330-334.

Annexe B : Composition élémentaire des étalons

Matrice Aluminium :

	198 f	52963	124/04	358	68404	63698
Ag			0.019			
Bi			0.0151			
Cd			0.021			
Ce			0.0451			
Cr		0.03	0.059	0.00	0.03	0.03
Cu	0.005	0.02	0.0533	0.065*	0.1	0.4
Fe	0.001	0.11	0.145	0.56	0.41	0.81
Ga			0.0365			
La			0.0307			
Mg		0.93	0.0558	0.21	0.01	1.36
Mn		0.03	0.054	0.11	1.15	0.69
Ni			0.0592	0.06	0.02	
Pb			0.0232	0.08	0.02	
Sb			0.0252			
Si	0.002	1.33	0.105	1.10	0.16	1.33
Sn			0.0208	0.05	0.02	
Ti		0.06	0.0505	0.17	0.065	
V			0.0449			0.06
Zn		0.24	0.0515	0.11	0.02	0.24

Tableau annexe. 3: Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés d'Aluminium.

Matrice Nickel :

	F 297	B 7009	F 293	F 294	F 296
Al	0.007	1.63	0.016	0.05	0.1
C		0.025			
Co	0.06	16.9	1.03	0.51	0.025
Cr	0.008	19.654	0.017	0.037	0.1
Cu	0.011	0.03	0.053*	0.105	0.2
Fe	0.5	1.13	0.093	0.055	0.04
Mg	0.21		0.045	0.022	0.004
Mn	0.02	0.015	0.1	0.1	0.4
Mo		0.05			
Si	0.175	0.15	0.09	0.09	0.032
Ti	0.014	2.59	0.033	0.033	0.096

Tableau annexe. 4 Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés de Nickel.

Matrice Titane :

	271A	BSTS_81	BCR_90	BSTSU_3	BSTSU_2
Al	5.28	0.0664	0.074	0.13	5.15
B		0.0082	0.00282	0.012	0.013
C	0.26	0.0161		0.066	0.095
Co		0.0395	0.0501	0.065	
Cr	0.016	0.0294	0.0533	0.063	4.03
Cu	0.004	0.0244	0.0513*	0.077	0.16
Fe	0.31	0.1144	0.0563	0.1	0.18
H	0.013	0.0035			
Mg				<0.003	
Mn	0.002	0.0404	0.0314	0.064	0.089
Mo	0.011	0.0279	0.0488	0.28	3.93
N	0.012	0.0037		0.018	0.017
Nb		0.0191	0.0492	0.066	
Ni	0.035	0.009	0.0667	0.77	0.059
O	0.16	0.0669		0.25	0.164
P	0.002			0.01	0.012
Pd		0.0398		0.14	
Ru		0.031		0.066	
S	0.002			0.005	0.011
Si	0.021	0.0474	0.05	0.067	0.11
Sn	2.49	0.0155	0.071	0.069	2.05
Ta				0.083	
V	0	0.0186	0.057	0.069	0.08
W		0.0372	0.05	0.065	0.082
Y		0.0017		0.008	0.011
Zr	0.15	0.0163	0.0436	0.065	1.94

Tableau annexe. 5 Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés de Titane.

Matrice Acier :

	1165 NBS	430	SS59	1704	BSCA316-3
Ag	0.0002				
Al	0.19		0.058	0.051	0.004
As	0.1				0.006
B	0.0001		0.008		0.0005
Bi					
C	0.037			0.13	0.018
Ca					0.003
Co	0.008	0.07	0.07		0.22
Cr	0.004	17.43		0.6	17.49
Cu	0.019	0.034	0.072*	0.14	0.43
Ge	0.004				
Mg					
Mn	0.032	0.26	0.12	0.62	1.6
Mo	0.06	0.18		0.06	2.04
N	0.005				0.058
Nb	0.001				0.031
Ni	0.026	0.18		2.62	11.26
O	0.003				0.0026
P	0.008			0.012	0.0027
Pb			0.05		
S	0.01			0.016	0.024
Sb			0.018		0.0018
Si	0.09	0.79		0.15	0.49
Sn	0.001				0.01
Ti	0.2	0.02			0.033
V	0.002	0.07	0.083		0.063
W	0.001				0.05

Tableau annexe. 6 Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés d'Acier.

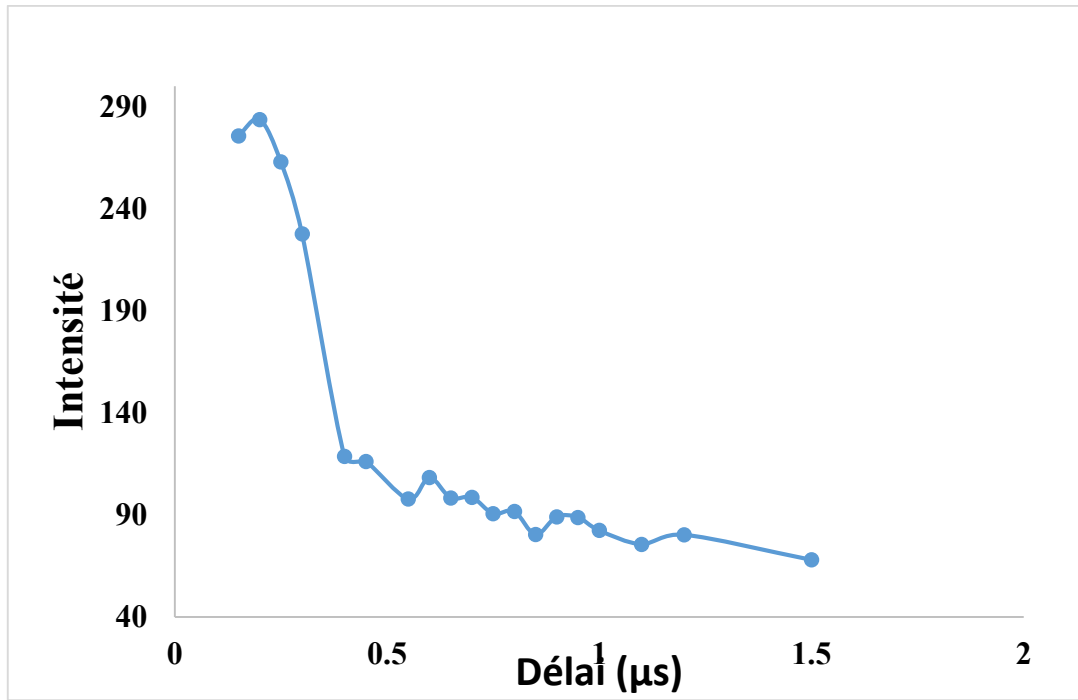
Annexe C

Le délai minimal est égal au délai minimal accessible par le détecteur, de 0.03 μ s. Tandis que le délai maximal est déterminé en mesurant l'intensité de la raie de cuivre à 327.4 nm pour l'étalon ayant la concentration intermédiaire de cuivre dans chaque matrice.

$D_{\text{maximal}} = D_0 + 1$ sachant que D_0 est le délai où l'intensité de cuivre s'annule.

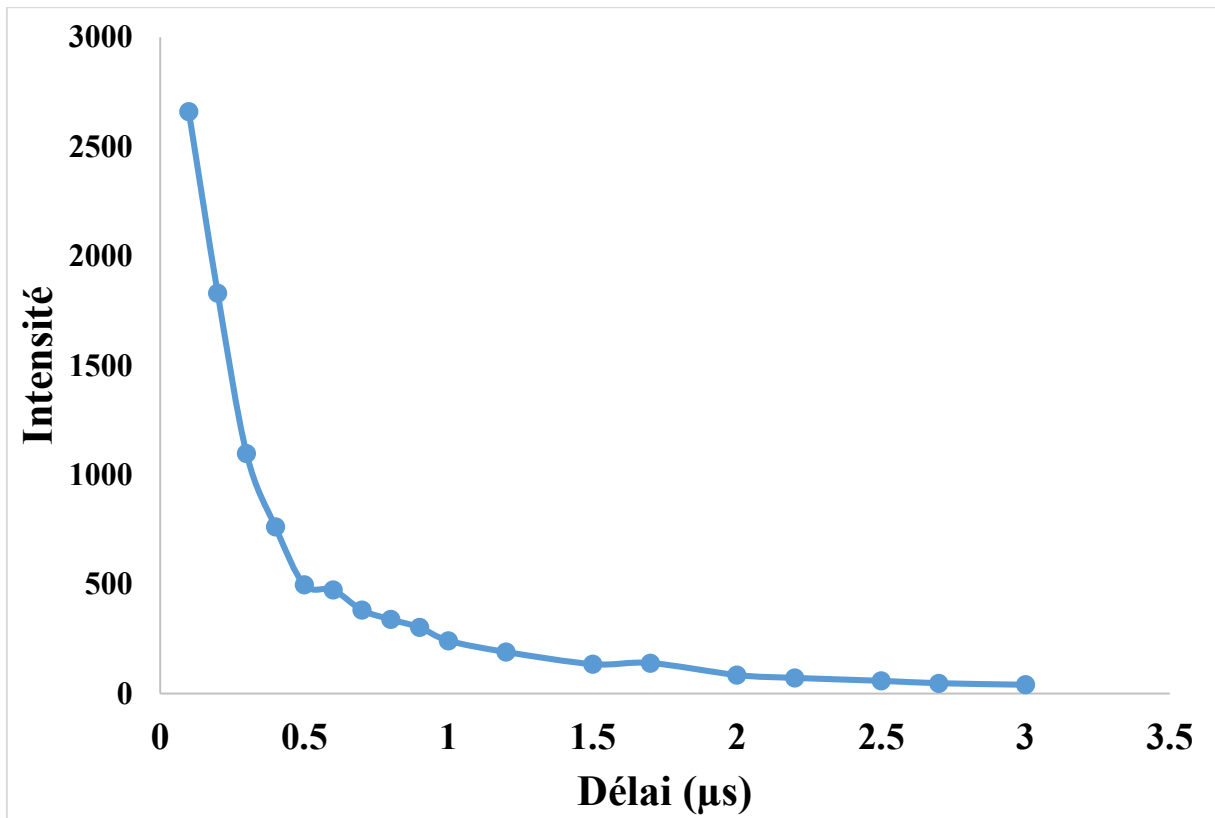
Aluminium

Délai (μs)	Nombre de tirs	Intensité de la raie du cuivre à 327.4 nm	Intensité de la raie du cuivre à 327.4 nm (1tir)
0,15	50	13782	275,64
0,2	50	14182	283,64
0,25	50	13146	262,92
0,3	50	11380	227,6
0,4	100	5935,5	118,71
0,45	100	5810,5	116,21
0,55	100	4887,5	97,75
0,6	100	5412,5	108,25
0,65	100	4917	98,34
0,7	100	4929,5	98,59
0,75	100	4532	90,64
0,8	100	4585,5	91,71
0,85	100	4016	80,32
0,9	100	4454	89,08
0,95	100	4437,5	88,75
1	100	4118,5	82,37
1,1	100	3780	75,6
1,2	100	4011,5	80,23



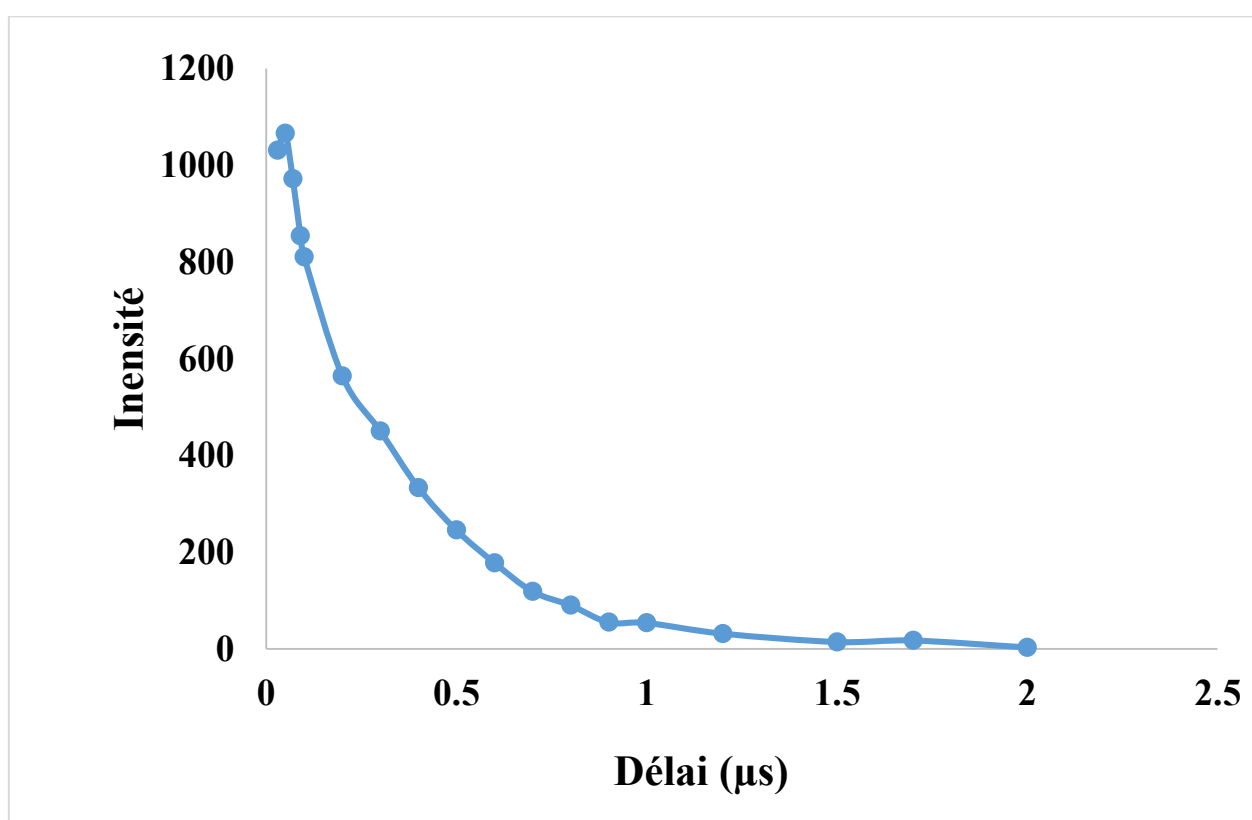
Titane

Délai (μ s)	Nombre de tirs	Intensité de la raie du cuivre à 327.4 nm	Intensité de la raie du cuivre à 327.4 nm (1tir)
0,1	5	13299	2659,8
0,2	5	9150	1830
0,3	10	10979	1097,9
0,4	15	11432	762,133333
0,5	20	9961	498,05
0,6	20	9475	473,75
0,7	30	11440	381,333333
0,8	30	10161	338,7
0,9	40	12082	302,05
1	40	9656	241,4
1,2	40	7593	189,825
1,5	50	6717	134,34
1,7	50	6972	139,44
2	100	8457	84,57
2,2	100	7145	71,45
2,5	100	5795	57,95
2,7	100	4719	47,19
3	100	4008	40,08



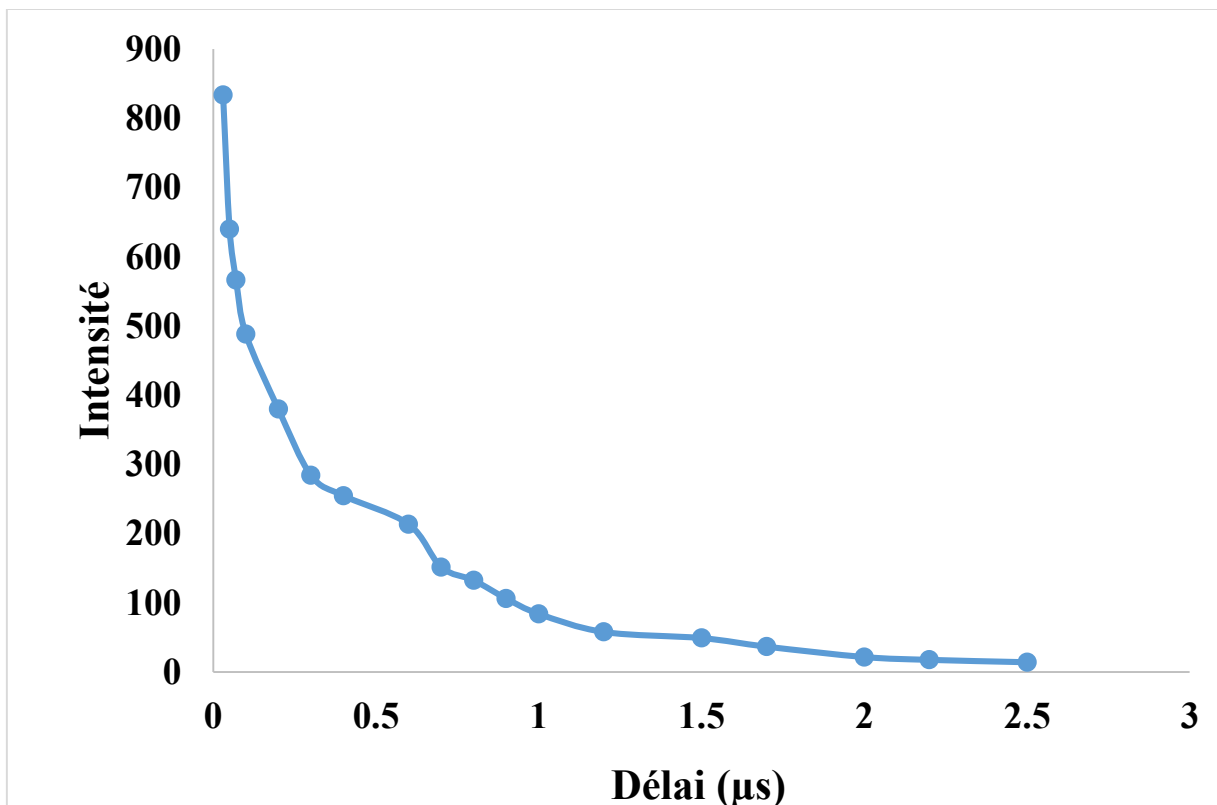
Nickel

Délai (μ s)	Nombre de tirs	Intensité de la raie du cuivre à 327.4 nm	Intensité de la raie du cuivre à 327.4 nm (1tir)
0,03	10	10307	1030,7
0,05	10	10659	1065,9
0,07	20	19435	971,75
0,09	20	17085	854,25
0,1	20	16207	810,35
0,2	20	11291	564,55
0,3	20	9011	450,55
0,4	30	10009	333,633333
0,5	30	7379	245,966667
0,6	40	7127	178,175
0,7	60	7139	118,983333
0,8	80	7241	90,5125
0,9	100	5521	55,21
1	100	5414	54,14
1,2	100	3197	31,97
1,5	100	1474	14,74
1,7	100	1778	17,78
2	100	345	3,45



Acier

Délai (μ s)	Nombre de tirs	Intensité de la raie du cuivre à 327.4 nm	Intensité de la raie du cuivre à 327.4 nm (1tir)
0,03	10	8336	833,6
0,05	10	6397	639,7
0,07	15	8495	566,333333
0,1	15	7321	488,066667
0,2	20	7594	379,7
0,3	20	5686	284,3
0,4	20	5094	254,7
0,6	30	6408	213,6
0,7	30	4549	151,633333
0,8	40	5298	132,45
0,9	60	6368	106,133333
1	60	5041	84,0166667
1,2	80	4625	57,8125
1,5	100	4904	49,04
1,7	100	3664	36,64
2	100	2166	21,66
2,2	100	1760	17,6
2,5	100	1416	14,16

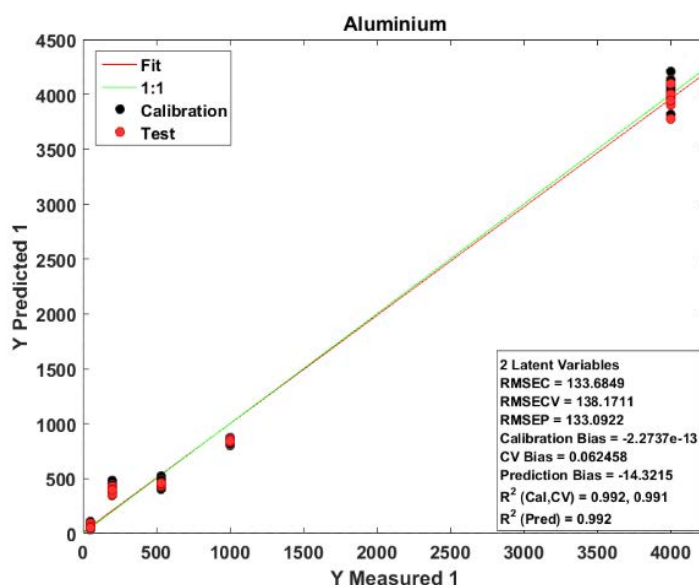


Annexe D : Résultats de validation du modèle PLS pour les quatre matrices (étalonnage et vecteur de régression).

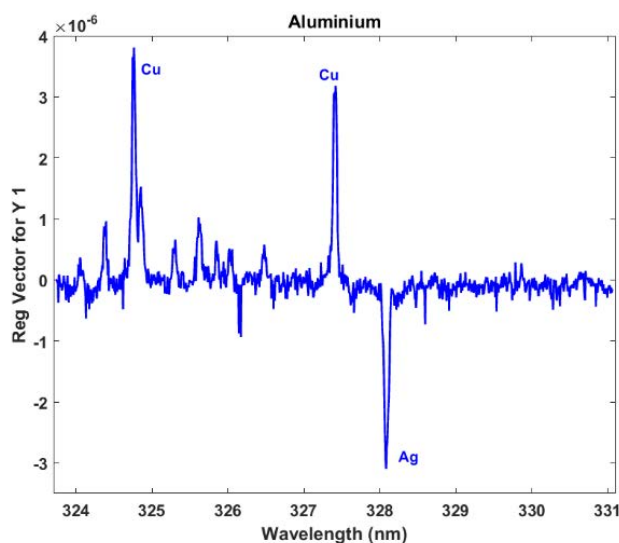
On rappelle que chaque modèle est calculé à partir de 18 répliques par étalon (sélectionnées aléatoirement parmi 23). Les 5 restantes forment le lot de validation. Ces spectres ne contribuent pas directement à l'apprentissage du modèle, mais sont utilisés pour son optimisation (notamment du nombre de composantes).

Aluminium

Test de validation du modèle de quantification du cuivre dans l'aluminium par PLS

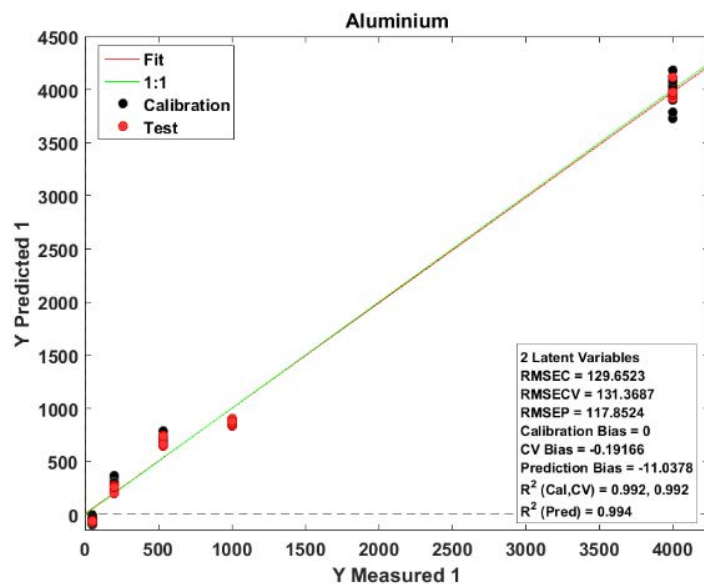


Vecteur de régression du modèle de quantification du cuivre dans l'aluminium par PLS

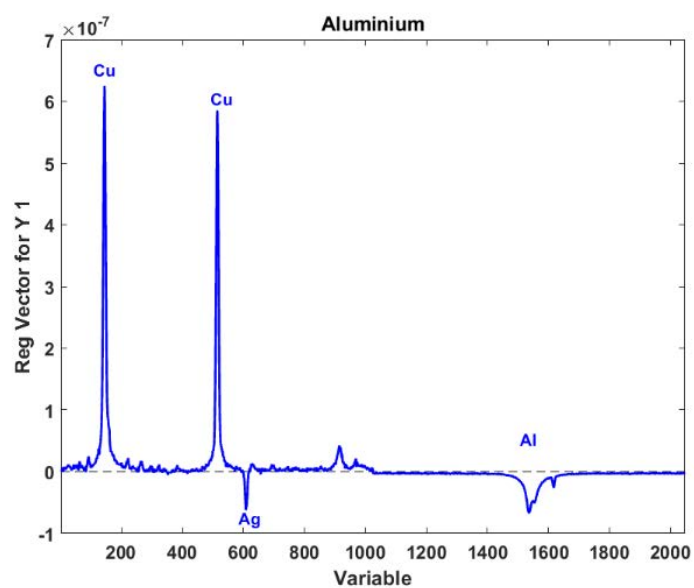


Résultats en concaténant les raies d'aluminium à 669.7 nm

Test de validation du modèle de quantification du cuivre dans l'aluminium par PLS

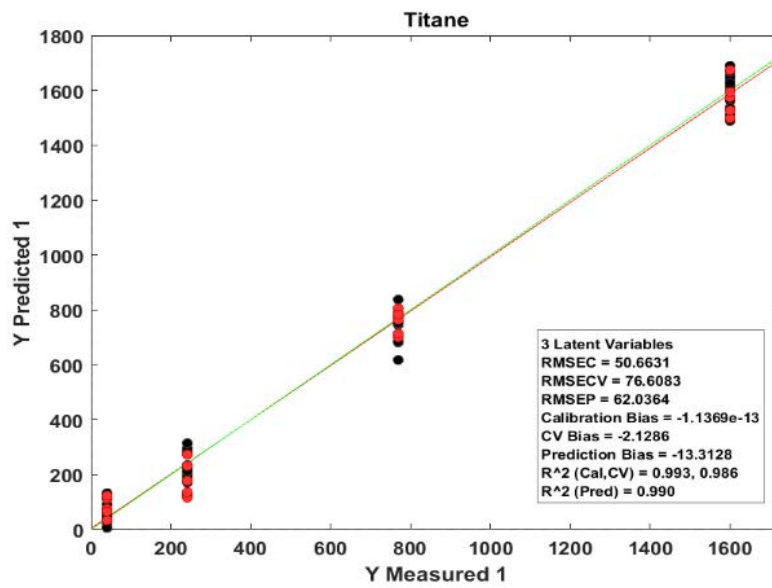


Vecteur de régression du modèle de quantification du cuivre dans l'aluminium par PLS

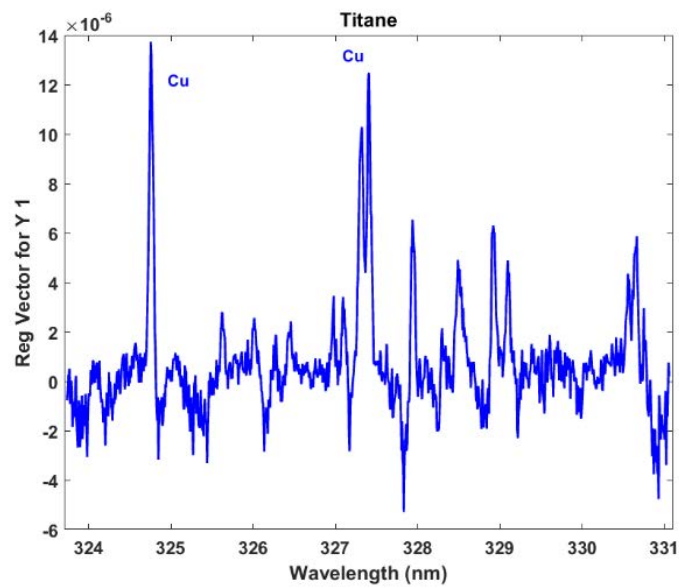


Titane

Test de validation du modèle de quantification du cuivre dans le titane par PLS

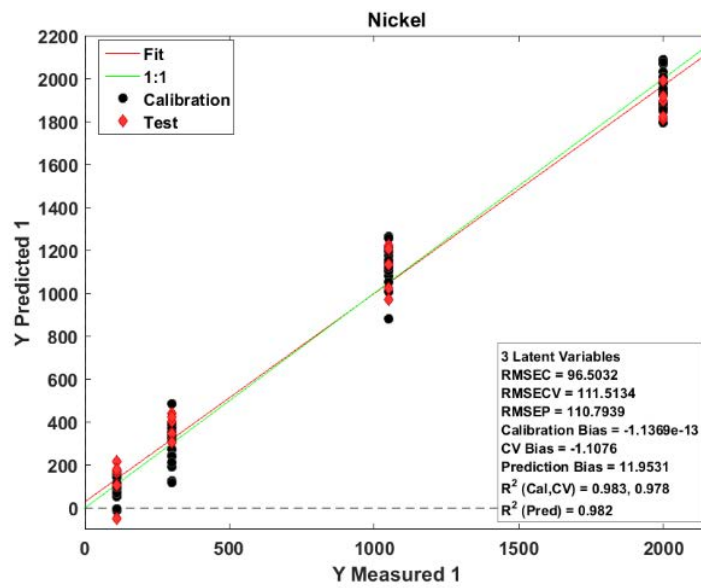


Vecteur de régression du modèle de quantification du cuivre dans le titane par PLS

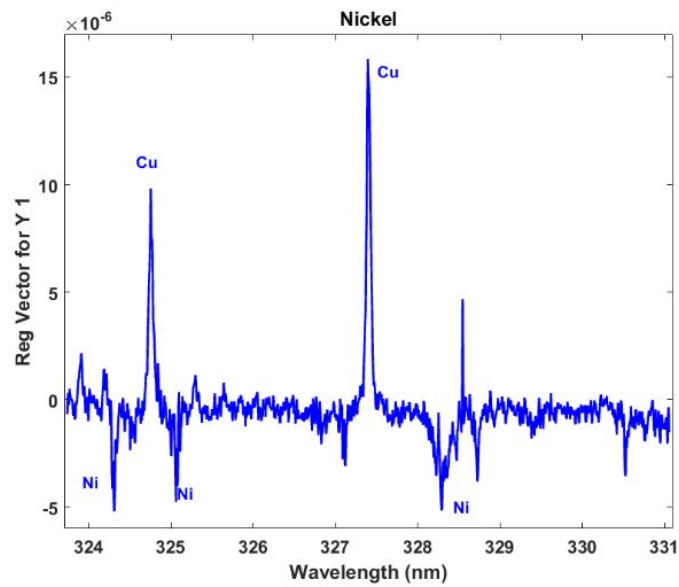


Nickel

Test de validation du modèle de quantification du cuivre dans le nickel par PLS

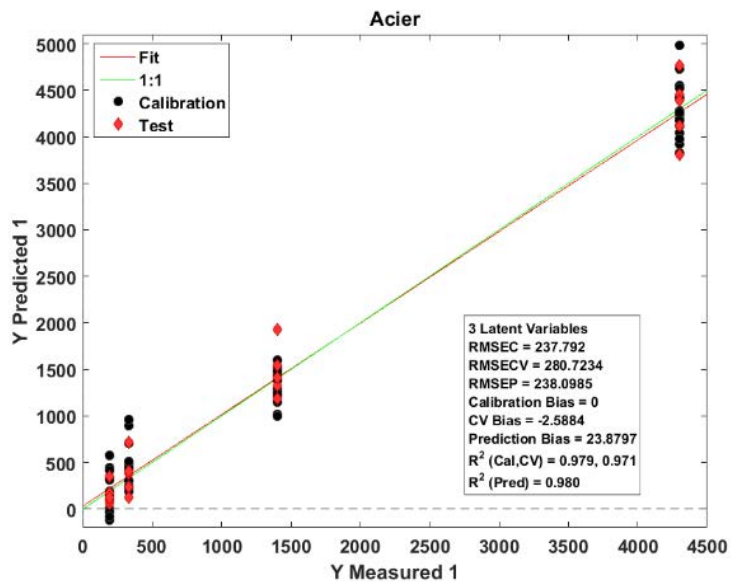


Vecteur de régression du modèle de quantification du cuivre dans le nickel par PLS

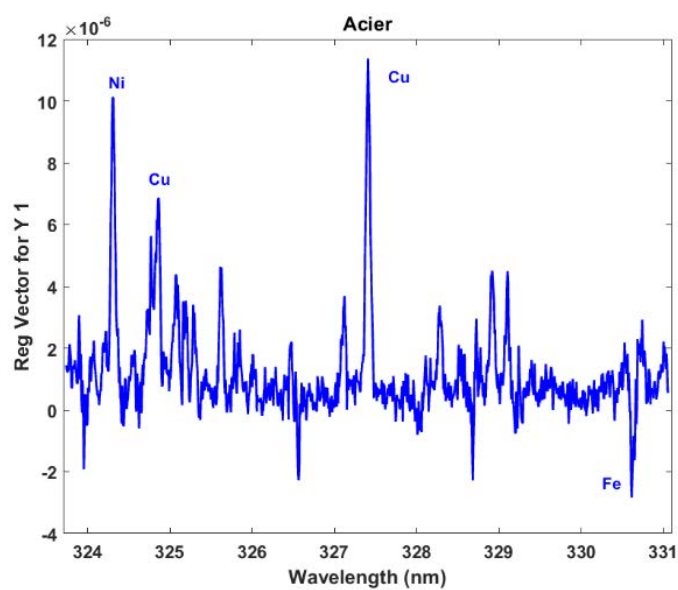


Acier

Test de validation du modèle de quantification du cuivre dans l'acier par PLS



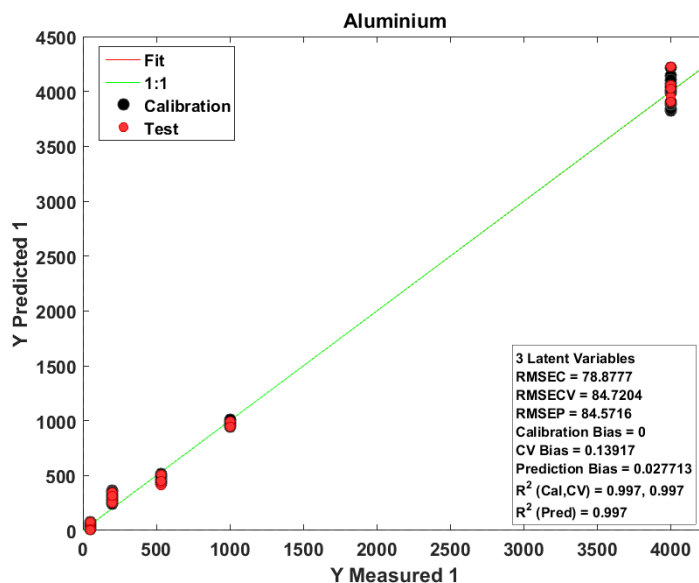
Vecteur de régression du modèle de quantification du cuivre dans l'acier par PLS



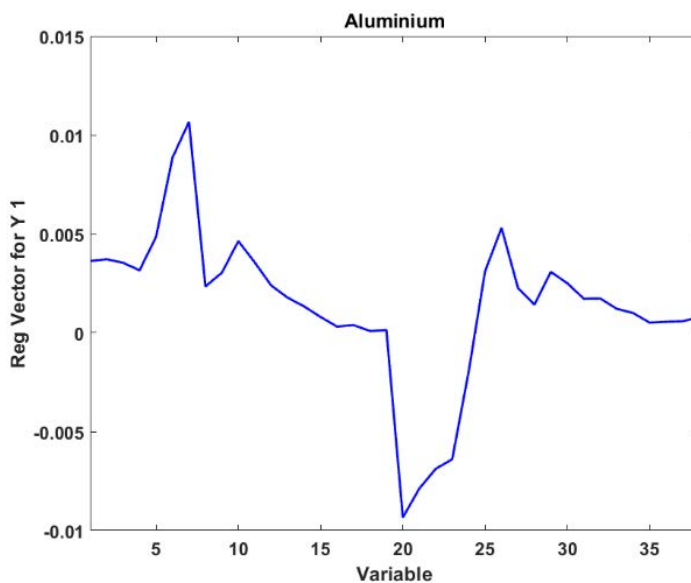
Résultats de validation du modèle ICA-PLS pour les quatre matrices (étalonnage et vecteur de régression).

Aluminium

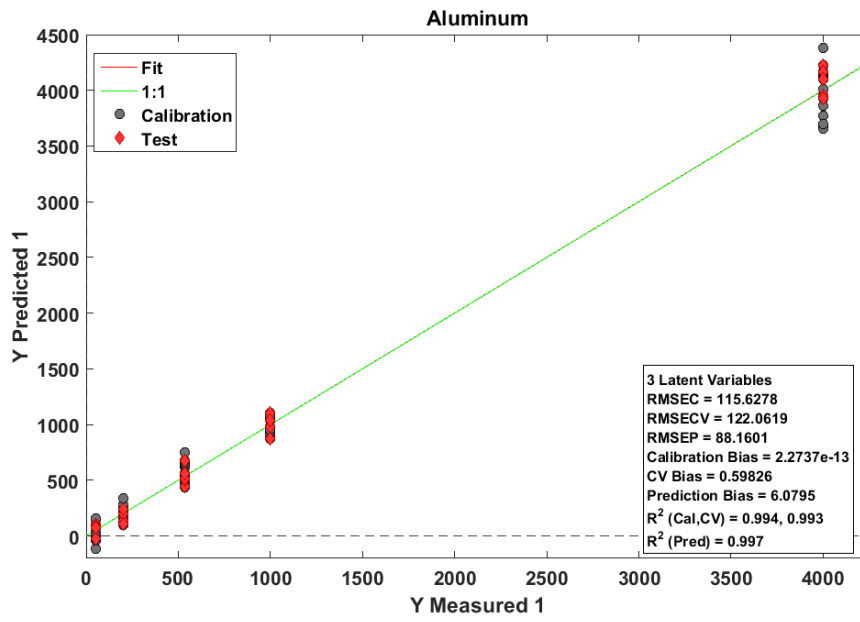
Test de validation du modèle de quantification du cuivre dans l'aluminium par ICA-PLS (sans les raies à 669 nm)



Vecteur de régression du modèle de quantification du cuivre dans l'aluminium par ICA-PLS (sans les raies à 669 nm)

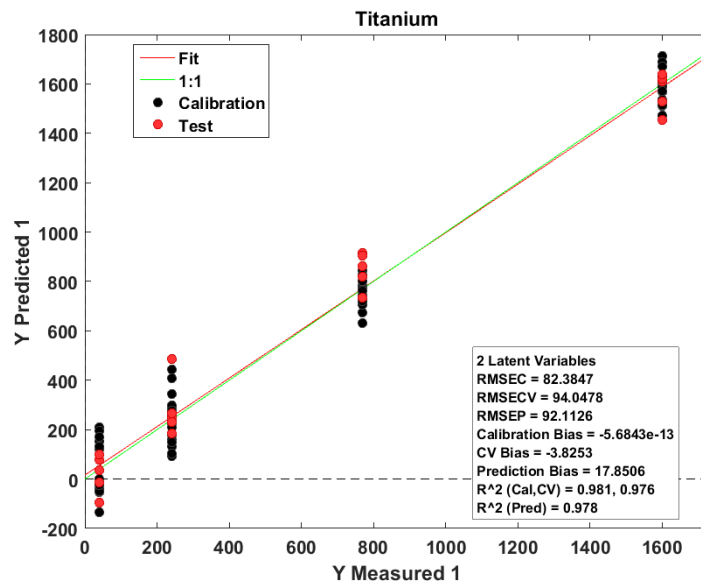


Test de validation du modèle de quantification du cuivre dans l'aluminium par ICA-PLS (avec les raies à 669 nm)

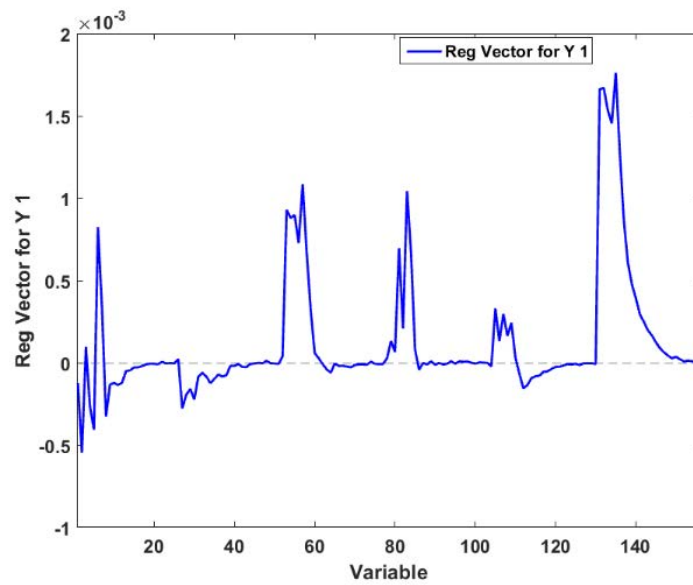


Titane

Test de validation du modèle de quantification du cuivre dans le titane par ICA-PLS

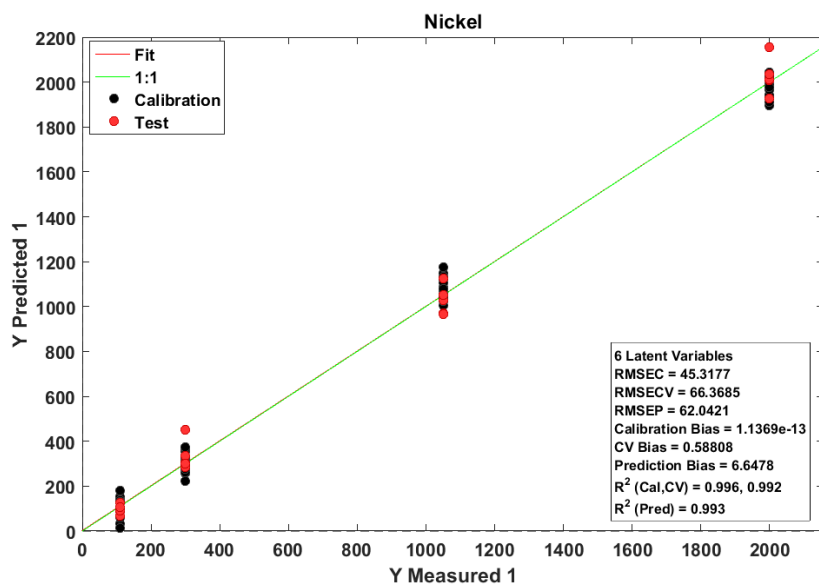


Vecteur de régression du modèle de quantification du cuivre dans le titane par ICA-PLS

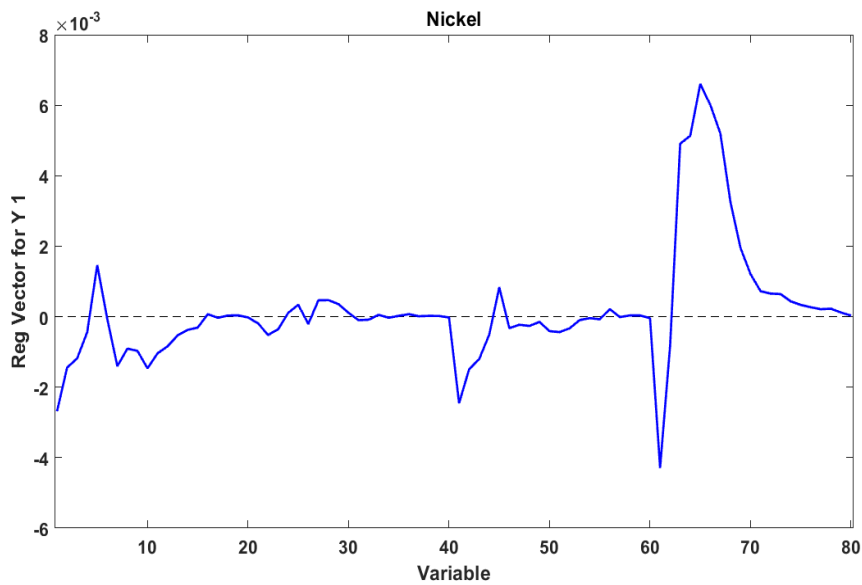


Nickel

Test de validation du modèle de quantification du cuivre dans le nickel par ICA-PLS

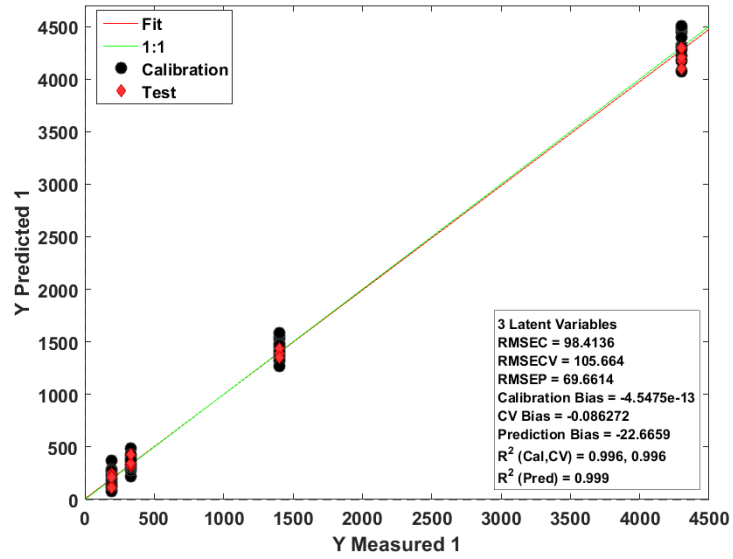


Vecteur de régression du modèle de quantification du cuivre dans l'acier par ICA-PLS

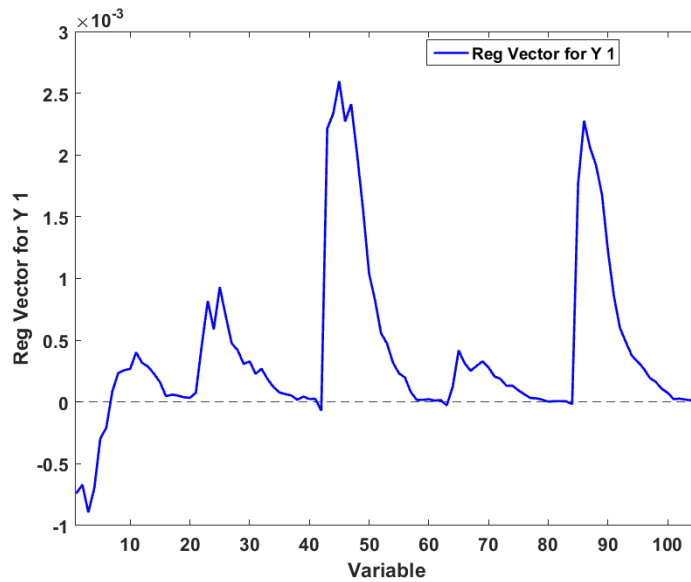


Acier

Test de validation du modèle de quantification du cuivre dans l'acier par ICA-PLS

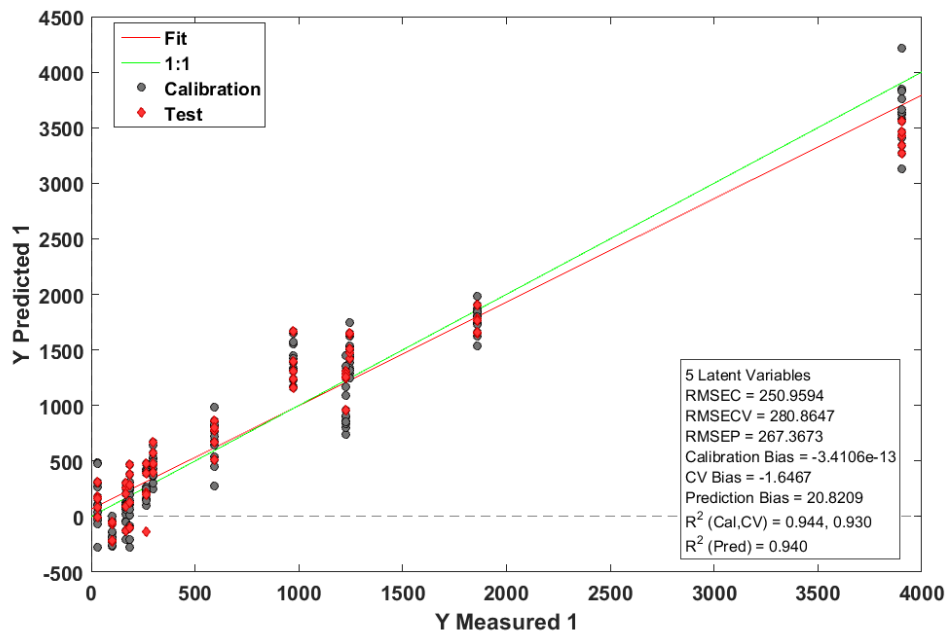


Vecteur de régression du modèle de quantification du cuivre dans l'acier par ICA-PLS

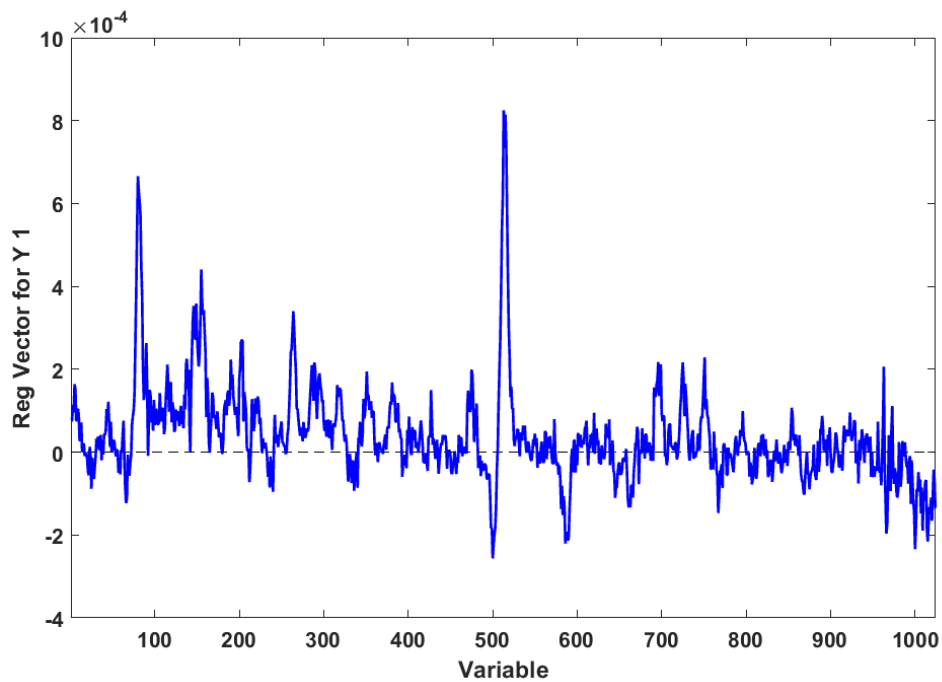


Multimatériaux-résultats PLS

Test de validation du modèle de quantification du cuivre dans 3 matériaux en PLS (5 Composantes)

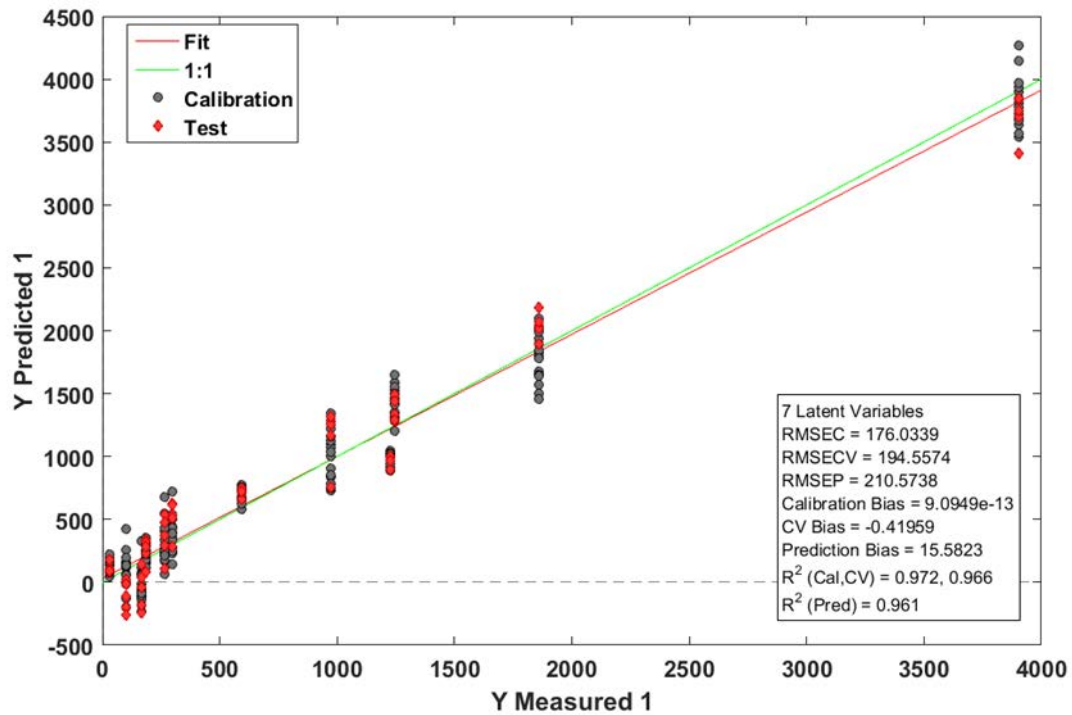


Vecteur de régression du modèle de quantification du cuivre dans 3 matériaux en PLS



Multi-matériaux-résultats ICA-PLS

Test de validation du modèle calculé à partir de 5 composantes indépendantes et 7 composantes en PLS



Vecteur de régression du modèle de quantification du cuivre dans 3 matériaux en ICA-PLS

